

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Köln a. Rh. / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / R. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz / R. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, H. V. Arny - New York, Y. Asahina - Tokio, G. Barger - Edinburgh, A. Benedetti-Pichler - New York, R. Berg - Königsberg, G. Bertrand - Paris, W. Blitz - Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, O. Dufert-Wien, G. Deniges-Bordeaux, J. Dubský-Brünn, R. Eder - Zürich, S. Edlbacher - Basel, R. Ehrenberg - Göttingen, G. Embden - Frankfurt a. M., H. v. Euler-Stockholm, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, F. Fuhrmann-Graz, O. Fürth-Wien, W. Geilmann-Hannover, W. C. de Graaf-Utrecht, H. Gravestadt-Delft, H. G. Greenish-London, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Frankfurt a. M., M. Haitinger-Wien, F. Hanowitz-Prag, K. Heller-Prag, J. Heyrovský-Prag, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-New York, J. Klüsser-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Berlin, P. D. C. Kley - Delft, F. Knoop-Tübingen, L. Kofler - Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, A. Martini-Rosario, A. Mayrhofer-Wien, L. B. Mendel-New Haven, A. Miotati-Padova, J. M. Nelson-New York, J. B. Niederl-New York, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-Königsberg, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippini-Innsbruck, L. Pincussen-Berlin, D. Prianschnikow-Moskau, H. Pflüger-Prag, K. Rast-Leverkusen, P. Rosa-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, H. Schmalz-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltyz-Graz, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, W. Stepp-Breslau, A. Stock-Karlsruhe, J. Stoklasa-Prag, K. Thomas-Leipzig, J. Tillmans-Frankfurt a. M., A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, C. Weygand-Leipzig, H. Winterstein-Breslau, O. Wintersteiner-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen:	pag.		pag.
K. Schwarz: Eine einfache, hahnlose Mikrobürette (mit 3 Textfiguren)	1	E. d. Haschek und M. Haitinger: Eine einfache Methode zur Farbbestimmung, angewendet auf Fluoreszenzfarbstoffe (mit 2 Textfiguren und 6 Tabellen)	35
K. Schwarz: Quantitative Analyse in kleinen und kleinsten Flüssigkeitsmengen mit Hilfe der potentiometrischen Maßanalyse. I. Titrationen im Makrotropen (mit 3 Textfiguren)	6	L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge, VIII (mit 1 Tafel)	83
K. Schwarz und C. Schlösser †: Die potentiometrische Bestimmung kleinster Chlormengen (mit 7 Textfiguren)	18	K. L. Maljaroff und W. B. Matskiewitsch: Zur kolorimetrischen Jodbestimmung mittels Chloroform (mit 1 Textfigur)	85
C. Urbach: Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. 4. Mitteilung (mit 14 Textfiguren und 8 Tabellen)	31	Sammelreferat: A. Friedrich: Die quantitative Stickstoffbestimmung nach C. Kjeldahl	91
		Bücherschau	116
		Varia	121

Mit 30 Abbildungen im Text, einer Tafel und zahlreichen Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1933

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25

Postspark.-Konto 48.473

**Alle Apparate für die
quantitative organische Mikroanalyse
nach Prof. Pregl**

**Alle mikrochemischen
Apparate und Behelfe
nach Prof. Emich**

**Behelfe zur Tüpfelanalyse
nach Doz. Feigl**

**Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate**

**Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerel,
Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien**

Unsere Vertretung in U. S. A.:

MICROCHEMICAL SERVICE

30 Van Zandt Ave., Douglaston, New York

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Wien / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz / R. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, H. V. Army - New York, Y. Asahina - Tokio, G. Barger - Edinburgh,
A. Benedetti - Pichler - New York, R. Berg - Königsberg, G. Bertrand - Paris, W. Biltz - Hannover,
J. C. Bock - Milwaukee, E. M. Chamot - Ithaca, O. Dafert - Wien, G. Denigès - Bordeaux, J. Donau - Graz,
J. Dubský - Brünn, R. Eder - Zürich, S. Edlbacher - Basel, R. Ehrenberg - Göttingen,
H. v. Euler - Stockholm, F. K. Faber - Wien, B. Flaschenträger - Zürich, E. Freund - Wien, A. Friedrich - Wien,
F. Fuhrmann - Graz, O. Fürth - Wien, W. Geilmann - Hannover, W. C. de Graaf - Utrecht,
H. Gravestien - Delft, H. G. Greenish - London, R. Grengg - Wien, F. L. Hahn - Frankfurt a. M.,
M. Haltinger - Wien, F. Haurowitz - Prag, K. Heller - Prag, J. Heyrovský - Prag, L. van Itallie - Leiden,
H. Jansch - Wien, S. Kakiuchi - Tokio, J. Kendall - Edinburgh, J. Kisser - Wien, G. Klein - Heidelberg,
H. Kleinmann - Berlin, P. D. C. Kley - Delft, F. Knoop - Tübingen, L. Kofler - Innsbruck,
J. M. Kolthoff - Minneapolis, G. Lunde - Stavanger, K. L. Maljaroff - Moskau, A. Martini - Rosario,
A. Mavrhofer - Wien, L. B. Mendel - New Haven, A. Miolati - Padova, J. M. Nelson - New York,
J. B. Niederl - New York, W. Nonnenbruch - Prag, F. Paneth - Königsberg, J. K. Parnas - Lemberg,
V. Patzelt - Wien, W. Pauli - Wien, E. Philippi - Innsbruck, L. Pincussen - Berlin,
D. Priantischnikow - Moskau, H. Příbram - Prag, K. Rast - Leverkusen, P. Rona - Berlin, L. Rosenthaler - Bern,
O. Ruff - Breslau, H. Schmalz - Hamburg, E. Schmitz - Breslau, N. Schoorl - Utrecht, F. Schulz - Jena,
C. Schwarz - Wien, Y. Shibata - Tokio, H. Siedentopf - Jena, E. v. Skramlik - Jena, D. D. van Slyke - New York,
A. Soltys - Graz, E. Starkenstein - Prag, Z. Stary - Prag, W. Stepp - Breslau, A. Stock - Karlsruhe,
J. Stoklasa - Prag, K. Thomas - Leipzig, J. Tillmans - Frankfurt a. M., A. Tschermak - Seysenegg - Prag,
A. Tschirch - Bern, C. Urbach - Prag, A. Viehöver - Philadelphia, C. Weygand - Leipzig,
H. Winterstein - Breslau, O. Wintersteiner - New York, F. Zaribnicky - Wien, R. Zeynek - Prag.

Mit 72 Abbildungen im Text, 5 Tafeln
und zahlreichen Tabellen



EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1933

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

	Seite
BLANK, E. W., Electric Heating Units for Micro-Work	147
BLANK, E. W., Micro-Density Determination of Gases by Direct Weighing	149
DONAU, J., Zur „Neuen Mikrowaage“	155
DONAU, J., Mikrochemische Bestimmung von Gold in Goldlegierungen	165
EMICH, F., Einige Bemerkungen über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen	283
FEIGL, F., Zum Nachweis von Ammoniumsalzen mit Hilfe von Tüpfelreaktion	129
FEIGL, F., und H. LEITMEIER, Über einen Tüpfelnachweis zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit	136
FISCHER, R., Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung	123
FONTEYNE, R., et P. DE SMET, Microdosage d'alcool éthylique et de glycérine au moyen d'un colorimètre à cellule photovoltaïque au sélénium	289
FRÄNKEL, E., Über eine heizbare Tüpfelplatte	179
GRÜNSTEIDL, E., Beitrag zur Bestimmung von Fluoreszenzfarben	183
HAITINGER, M., siehe HASCHEK, E., und M. HAITINGER.	
HASCHEK, E., und M. HAITINGER, Eine einfache Methode zur Farbbestimmung, angewendet auf Fluoreszenzfarben	55
HOHL, H. O., Ein Präzisionsgasometer für konstanten Druck	189
KANTOR, Th., siehe SCHWARZ, K., und Th. KANTOR.	
LEITMEIER, H., siehe FEIGL, F., und H. LEITMEIER.	
LINDNER, J., Gasometer mit gleichbleibendem Druck	312
MALJAROFF, K. L., und W. B. MATSKIEWITSCH, Zur kolorimetrischen Jodbestimmung mittels Chloroform	85
MATSKIEWITSCH, W. B., siehe MALJAROFF, K. B., und W. B. MATSKIEWITSCH.	
MORTH, H., siehe PAVELKA, F., und H. MORTH.	
PAVELKA, F., und H. MORTH, Quantitative Mikro-Schnellanalyse von Reinaluminium. I. Mitteilung: Bestimmung des Eisens, Kupfers und Mangans	305
ROSENTHALER, L., Kleine mikrochemische Beiträge. VIII.	83
ROSENTHALER, L., Kleine mikrochemische Beiträge. IX.	317

SCHLÖSSER, C., siehe SCHWARZ, K., und C. SCHLÖSSER †.	
SCHWARZ, K., Eine einfache, hahnlose Mikrobürette	1
SCHWARZ, K., Quantitative Analyse in kleinen und kleinsten Flüssigkeits- mengen mit Hilfe der potentiometrischen Maßanalyse. I. Titrations in Makrotropfen	6
SCHWARZ, K., und TH. KANTOR, Potentiometrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen	225
SCHWARZ, K., und C. SCHLÖSSER †, Die potentiometrische Bestimmung kleinster Chloridmengen	18
SMET, P. DE, siehe FONTEYNE, R., et P. DE SMET.	
URBACH, C., Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutz- wassers. 4. Mitteilung	31
URBACH, C., Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutz- wassers. 5. bis 7. Mitteilung	201
WAGENAAR, M., Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Cumarin . .	141
WAGENAAR, M., Eine neue Coffeinreaktion mittels Jod-Jodcaesiumlösung	145

B. SAMMELREFERATE.

CUCUEL, F., Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber . . .	321
FRIEDRICH, A., Die quantitative Stickstoffbestimmung nach C. KJELDAHL	91
SCHWARZ, H., und F. RAPPAPORT, Mikrogasanalyse und ihre Anwendung, insbesondere für biologische Arbeitsmethodik	235
C. Bücherschau	116, 274, 365
D. Varia	121, 280, 369

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND XIII (1933).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

	Seite
Aldehyde , Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung (R. Fischer)	123
Alkaloide , Kleine mikrochemische Beiträge. IX: Kaliumpererrhenat als Alkaloidfällungsmittel (L. Rosenthaler)	317
Aluminium , Quantitative Mikro-Schnellanalyse von Rein-Aluminium. I. Mitteilung (F. Pavelka und H. Morth)	305
Aluminiumchlorid in der organischen Chemie (G. Kränzlein)	119
Ammoniumsalze , Zum Nachweis von Ammoniumsalzen mit Hilfe von Tüpfelreaktion (F. Feigl)	129
Aragonit , Über einen Tüpfelnachweis zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit (F. Feigl und H. Leitmeier)	136
Äthylalkohol , Microdosage d'alcool éthylique et de glycérine au moyen d'un colomètre à cellule photovoltaïque au sélénium (R. Fonteyn et P. De Smet)	289
Basische Oxyde , Notiz über Tüpfelreaktion zur Feststellung von freien basischen Oxyden im Glas (F. Feigl)	139
Calcit , Über einen Tüpfelnachweis zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit (F. Feigl und H. Leitmeier)	136
Calcium , Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. 7. Mitteilung (C. Urbach)	217
Chlorid , Die potentiometrische Bestimmung kleinster Chloridmengen (K. Schwarz und C. Schlösser †)	18
Coffein , Eine neue Coffeinreaktion mittels Jod-Jodcaesiumlösung (M. Wagenaar)	145
Cumarin , Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Cumarin (M. Wagenaar)	141
Eisen , Qualitative Mikro-Schnellanalyse von Rein-Aluminium. I. Mitteilung (F. Pavelka und H. Morth)	305
Electric units , Electric heating units for Micro-Work (E. W. Blank)	147
Farbbestimmung , Eine einfache Methode zur Farbbestimmung, angewendet auf Fluoreszenzfarben (E. Haschek und M. Haitinger)	55
Ferro-Legierungen , Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferro-Legierungen (J. Kassler)	365

	Seite
Filter , Glas und keramische Filter im Laboratorium für Filtration, Gasverteilung, Dialyse, Extraktion (P. H. Prausnitz)	120
Fluoreszenzfarben , Eine einfache Methode zur Farbbestimmung, angewendet auf Fluoreszenzfarben (E. Haschek und M. Haitinger)	55
Fluoreszenzfarben , Beitrag zur Bestimmung von Fluoreszenzfarben (E. Grünsteidl)	183
Gasanalyse , Sammelreferat: Mikro-Gasanalyse und ihre Anwendung, insbesondere für biologische Arbeitsmethodik (H. Schwarz und F. Rappaport)	235
Gasdichtebestimmung , Micro-Density Determination of Gases by Direct Weighing (E. W. Blank)	149
Gasometer , Ein Präzisionsgasometer für konstanten Druck (H. O. Hohl)	189
Gasometer mit gleichbleibendem Druck (J. Lindner)	313
Glas , Notiz über eine Tüpfelreaktion zur Feststellung von freien basischen Oxyden im Glas (F. Feigl)	139
Glyzerin , Microdosage d'alcool éthylique et de glycérine au moyen d'un colorimètre à cellule photovoltaïque au sélénium (R. Fonteyne et P. De Smet)	289
Gold , Mikrochemische Bestimmung von Gold in Goldlegierungen (J. Donau)	165
Heizbare Tüpfelplatte , Über eine heizbare Tüpfelplatte (E. Fränkel)	179
Jod , Zur kolorimetrischen Jodbestimmung mittels Chloroform (K. L. Maljaroff und W. B. Matskiewitsch)	85
Kadmium , Kleine mikrochemische Beiträge. VIII. (L. Rosenthaler)	83
Ketone , Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung (R. Fischer)	123
Kjeldahl , Sammelreferat: Die quantitative Stickstoffbestimmung nach C. Kjeldahl (A. Friedrich)	91
Kristalle , Tables of Cubic Crystal Structure of Elements and Compounds (J. E. Knaggs and Karlik)	365
Kristallfällungen , Kleine mikrochemische Beiträge. IX: Kristallfällungen mit alkalischer Oxychinolinlösung (L. Rosenthaler)	318
Kupfer , Quantitative Mikro-Schnellanalyse von Rein-Aluminium. I. Mitteilung (F. Pavelka und H. Morth)	305
Magnesium , Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. 6. Mitteilung (C. Urbach)	211
Mangan , Quantitative Mikro-Schnellanalyse von Rein-Aluminium. I. Mitteilung (F. Pavelka und H. Morth)	305
Metallgesellschaft , Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt a. M.	120
Mikrobürette , Eine einfache, hahnlose Mikrobürette (K. Schwarz)	1
Mikrogasanalyse , Sammelreferat: Mikrogasanalyse und ihre Anwendung, insbesondere für biologische Arbeitsmethodik (H. Schwarz und F. Rappaport)	235
Mikrowaage , Zur „Neuen Mikrowaage“ (J. Donau)	155
Natrium , Kleine mikrochemische Beiträge. VIII. (L. Rosenthaler)	83

Nutzwasser , Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach). 4. Mitteilung	31
5. bis 7. Mitteilung	201
Organische Chemie , Jahrbuch der organischen Chemie (J. Schmidt †)	366
Organische Chemie , Die Praxis des organischen Chemikers (L. Gattermann und H. Wieland)	367
Organomagnesiumverbindungen , Organometallverbindung, I. Teil (F. Runge)	278
Oxychinolin , Kleine mikroskopische Beiträge. IX: Kristallfällungen mit alkalischer Oxychinolinlösung (L. Rosenthaler)	318
Phosphor , Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach). 4. Mitteilung	31
5. Mitteilung	201
Potentiometrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen (K. Schwarz und Th. Kantor)	225
Potentiometrische Titration , Quantitative Analyse in kleinen und kleinsten Flüssigkeitsmengen mit Hilfe der potentiometrischen Maßanalyse. I. Titration im Makrotropfen (K. Schwarz)	6
Potentiometrische Titration , Die potentiometrische Bestimmung kleinster Chloridmengen (K. Schwarz und C. Schlösser †)	18
Praktikum der physiologischen Chemie (S. Edlbacher)	116
Quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen, Einige Bemerkungen über die — (F. Eulich)	283
Quantitative organische Mikroanalyse , Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (A. Friedrich)	274
Quecksilber , Potentiometrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen (K. Schwarz und Th. Kantor)	225
Quecksilber , Sammelreferat: Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber (F. Cucuel)	321
Rhodanid , Kleine mikroskopische Beiträge. IX: Über einen empfindlichen Nachweis von Rhodanid (L. Rosenthaler)	319
Roheisen , Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferro-Legierungen (J. Kassler)	365
Säure-Basen-Indikatoren (J. M. Kolthoff und H. Fischgold)	278
Spektrophotometrie , Medizinische (L. Heilmeyer)	116
Spektrophotometrie , The Practice of Absorption Spectrophotometrie with Hilger Instruments (F. Twyman)	118
Stahl , Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferro-Legierungen (J. Kassler)	365
Stereochemie (K. Freudenberg)	277
Stickstoff , Sammelreferat: Die quantitative Stickstoffbestimmung nach C. Kjeldahl (A. Friedrich)	91
Stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach). 4. Mitteilung	31
5. bis 7. Mitteilung	201

	Seite
Trinkwasser , Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach). 4. Mitteilung	31
5. bis 7. Mitteilung	201
Tüpfelplatte , Über eine heizbare Tüpfelplatte (E. Fränkel)	179
Zeiß-Nachrichten	121
Zink , Kleine mikrochemische Beiträge. VIII. (L. Rosenthaler)	83

ORIGINALABHANDLUNGEN.

EINE EINFACHE, HAHNLOSE MIKROBÜRETTE*).

Von

KARL SCHWARZ.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

(Eingelangt am 27. Juli 1932.)

Hahnlose Büretten für kleine Flüssigkeitsmengen sind schon öfter beschrieben worden. E. SCHILOW's Bürette¹ beruht auf dem Prinzip, daß die Flüssigkeit durch den äußeren Luftdruck festgehalten wird. Die Betätigung wird entweder mit Hilfe einer Niveauvorrichtung oder irgendeiner anderen² pneumatischen Apparatur vorgenommen. Der Hauptnachteil ist eine ziemlich große Abhängigkeit von Luftdruck- und Temperaturschwankungen.

Dieser Fehler läßt sich vermeiden, wenn man die Lösung durch Quecksilber aus der Bürette auspreßt. P. BRANDT-REHBERG³, E. M. P. WIDMARK und S. L. ORSKOV⁴, K. LINDERSTROM-LANG und H. HOLTER⁵ haben solche Büretten konstruiert, bezw. verbessert. Eine allgemeine Anwendbarkeit dieser sonst gewiß recht brauchbaren Bürette scheint dadurch eingeschränkt zu sein, daß sie nur für Lösungen verwendbar ist, die mit Quecksilber nicht reagieren.

* Wird von der Firma Paul H a a c k, Wien, erzeugt und ist zum Musterschutz angemeldet.

¹ E. SCHILOW, Ztschr. angew. Chem., **39**, 232, 582 (1926); Ztschr. analyt. Chem., **69**, 461 (1926); Ztschr. analyt. Chem., **70**, 23 (1927).

² P. FUCHS, Ztschr. analyt. Chem., **76**, 166 (1929); P. S. TOLTSCHKOW, C. (1930), I. 862, Journ. chem. Ind., **6**, 207 (1929).

³ P. BRANDT-REHBERG, A method of microtitration. Biochem. Journ., **19**, 270 (1925).

⁴ E. M. P. WIDMARK und S. L. ORSKOV, Eine neue Mikrobürette. Biochem. Ztschr., **201**, 15 (1928).

⁵ K. LINDERSTROM-LANG und H. HOLTER, Ztschr. physiol. Chem., **201**, 9 (1931).

Für Silbernitrat, Jod und ähnliche Lösungen ist eine Bürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit unanwendbar.

Im folgenden soll eine Büettenform beschrieben werden, die für Flüssigkeitsmengen von $0,5 \text{ cm}^3$ abwärts bis zu fast beliebig kleinem Volumen Verwendung finden kann. Bis jetzt war die damit erzielte Genauigkeit allerdings nur etwa 0,1 bis 0,2%. Für sehr viele Zwecke dürfte das jedoch hinreichen. Eine Verfeinerung erscheint zudem noch möglich.

Während bei Makrobüretten das Abfließen lediglich durch die

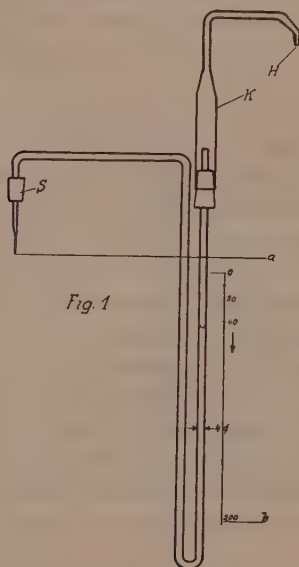
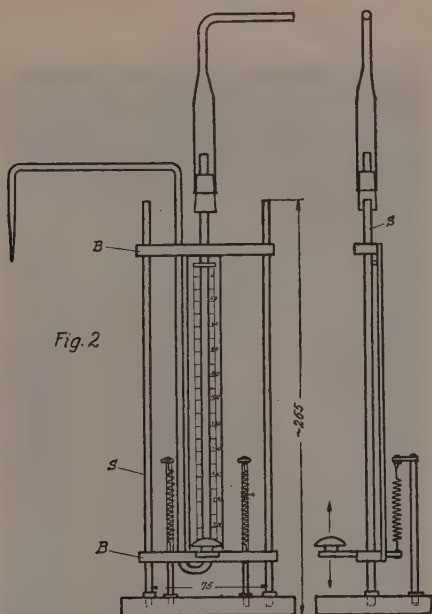


Fig. 1

Schwerkraft bedingt ist, tritt bei zunehmender Verkleinerung des Rohrquerschnittes immer mehr die Mitwirkung der Oberflächenspannung in Erscheinung. Bei sehr engen Kapillaren kann man diese, ohne im geringsten den gleichmäßigen Ablauf zu beeinträchtigen, sogar entgegen der Schwerkraft nach oben entleeren. Dies wirkt sich bei Mikrobüretten sehr kleinen Inhalts in zweierlei Hinsicht günstig aus. Erstens ist man bei der Aufstellung der Bürette nicht an die lotrechte-Lage gebunden und zweitens nimmt der sogenannte Nachlauffehler nicht, wie man etwa vermuten könnte,

mit abnehmendem Bürettenquerschnitt zu: keine allzu kleinen Auslaufzeiten vorausgesetzt.

Die hier beschriebene Bürette verwendet als absperrende Kraft die Oberflächenspannung. Betrachten wir einmal Fig. 1. Nehmen wir an, die Lösung stehe in der Bürette irgendwo zwischen Teilstrich 0 und 200; dann kann ein spontanes Ausfließen des Inhalts



nicht eintreten, da ja die Lösung im Meßteil der Bürette tiefer als die Ausflußöffnung steht. Ein Zurücksaugen von Luft in die Auslaufspitze ist wieder aus dem Grunde ausgeschlossen, weil die kapillare Steighöhe, die dem inneren Durchmesser der Spitze entspricht, größer als der Höhenunterschied von a und b ist. Die Lösung bleibt also in ihrer Lage stehen. Zum Titrieren wird nun durch einen Druck mit dem Finger auf den Taster des später noch zu beschreibenden Bürettengestelles die Auslaufspitze in die zu titrierende Lösung eingetaucht. Gleichzeitig beginnt man durch

Hineinblasen bei H mittels eines Schlauches die Titerlösung aus-
zupressen. Ist genug ausgeflossen, hört man einfach zu blasen auf
und hebt den Finger von der Taste, wodurch die Spitze wieder aus
der Lösung gehoben wird und das Auslaufen unterbrochen ist.
Merkbare Flüssigkeitsmengen bleiben an der sehr dünnen Auslauf-
spitze nicht haften. Würde man die Spitze nicht aus der Lösung

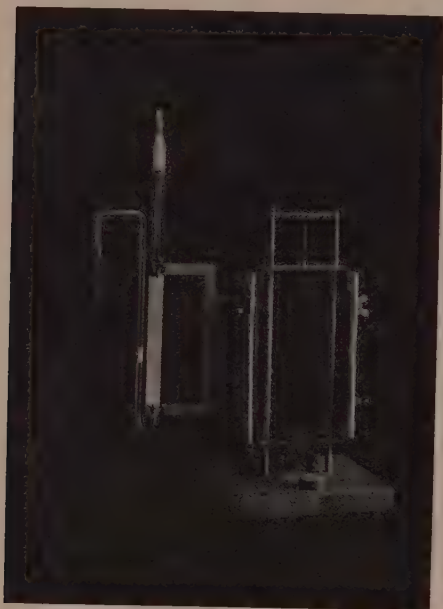


Fig. 3

heben, so würde diese langsam in die Bürette hineingesaugt werden.

In die Kappe K kann man je nach Bedarf Watte, Natronkalk oder dergleichen geben. Der Gummistopfen S dient dazu, um bei Nichtgebrauch über die Spitze ein Reagenzglaschen schieben zu können, das die Öffnung vor unliebsamer Verstaubung schützt.

Das Bürettengestell.

In Fig. 2 ist eine Form eines Bürettengestelles dargestellt, wie es für eine 200-mm³-Bürette Verwendung gefunden hat. In die in unserem Falle aus Trolit bestehenden Backen B ist die mit Rundteilung versehene Bürette fest eingeklemmt, während erstere auf den im Grundbrett eingeschraubten Stäben S leicht verschiebbar ist. Bei Druck auf den Taster wird die Bürette um etwa 1,5 cm gesenkt und nach Aufhören des Druckes wieder in die Ruhelage gehoben. Zum bequemeren Ablesen ist hinter der Bürette ein Milchglas befestigt.

Fig. 3 zeigt ein Gestell mit Bürette, wie es bei der Titration im Tropfen Verwendung gefunden hat. Die Bürette hat ein Gesamtvolumen von rund 9 mm³; die Länge der Skala beträgt 10 cm. An die Bürette ist ein Zwischenstück aus Messingblech angekittet, das durch Einklemmen in zwei Metallbacken am Gestell befestigt wird. Der Vorteil dieser Befestigung liegt darin, daß die Bürette leicht in der Höhe verstellbar ist, und nur ein einziges Gestell für mehrere Büretten benötigt wird, da man mit wenigen Handgriffen diese austauschen kann. Übrigens können an einem Gestell gleichzeitig zwei Büretten befestigt werden. Alle weiteren Einzelheiten sind wohl aus dem Bild ersichtlich.

QUANTITATIVE ANALYSE IN KLEINEN UND KLEINSTEN FLÜSSIGKEITSMENGEN MIT HILFE DER POTENTIOMETRISCHEN MASSANALYSE.

I. TITRATIONEN IM MAKROTROPFEN.

Von

KARL SCHWARZ.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

(Eingelangt am 27. Juli 1932.)

Qualitative chemische Analysen in kleinen Flüssigkeitsmengen, sei es durch Kristallfällung und Beobachtung unter dem Mikroskop oder mit Hilfe von Tüpfelanalysen, sind allgemein bekannt. Es liegt nun der Gedanke nahe, auch quantitative Bestimmungen in kleinen und kleinsten Flüssigkeitstropfen auszuführen. Das Prinzip der Maßanalyse gibt uns dabei ein sehr brauchbares Mittel in die Hand, denn prinzipiell lassen sich die Meßbüretten in beliebigem Maße verkleinern, und weiters steht noch die Möglichkeit der Verwendung weitgehend verdünnter Lösungen, wie sie ja auch beim Arbeiten mit größeren Flüssigkeitsmengen zur quantitativen Erfassung sehr kleiner Mengen führt, offen.

Auf dem mikroskopischen Objektträger oder der Tüpfelplatte dürften solche Titrationen kaum mit großer Genauigkeit ausführbar sein. Fehlerquellen sind hier: Fortkriechen der Lösung, schwierige Durchmischung, Adsorption an der relativ sehr großen Oberfläche und nicht zuletzt das schwierige Erkennen eines Farbumschlagepunktes. Alle diese Schwierigkeiten konnten in einfachster Weise umgangen werden.

Das Prinzip der Methode ist kurz folgendes: Das Ermitteln des Äquivalenzpunktes erfolgt potentiometrisch. Die zu titrierende

Lösung wird direkt auf die ringförmige Elektrode aufgebracht, wo sie als Tropfen hängenbleibt. In den Tropfen taucht die entsprechend dimensionierte Vergleichselektrode. Zur Titration wird eine einfache, hahnlose Bürette verwendet, deren Ausflußspitze nur während des Zufießenslassens von Titerlösung in den Tropfen eingetaucht wird. Die Potentialmessung erfolgt statisch, ohne Kompensation, durch direkte Ablesung der Ausschläge am Lindemann-Elektrometer.



Abb. 1

In der linken oberen Ecke ist der Zapfen des Lautsprechersystems mit dem darangeschraubten Isolierstück zu sehen. Rechts ist an das Isolierstück der unten zur ringförmigen Elektrode gebogene Platindraht befestigt. Der spiralförmig gewundene Draht führt zur Nadel des Elektrometers. In den deutlich erkennbaren Tropfen taucht die Vergleichselektrode. (Vom Tropfen rechts aufwärts.) Knapp oberhalb des Tropfens endigt die Spitze der Bürette, von der rechts in der Abbildung noch ein Teil der Skala zu sehen ist.

Beschreibung der Apparatur.

I. Die Ringelektrode. Als Material wählt man jeweils das Metall, das auf die maßgebende Innenkonzentration richtig anspricht, also Silber für argentometrische Titrationsen, Platin für oxydimetrische usw. Für den Makrotropfen wurde ein Ring mit einem äußeren Durchmesser von 4 mm, der aus 0,3 mm starkem Draht gebogen war, verwendet.

II. Die R ü h r u n g. Bei potentiometrischen Titrationsen ist gutes Rühren der Lösung von größter Wichtigkeit. Dies wurde in ausgiebigstem Maße dadurch erreicht, daß die Elektrode mit Hilfe eines elektrisch gut isolierenden Zwischenstückes aus Trolit an der Nabe eines käuflichen Radio-Lautsprechersystems befestigt wurde. Der bewegliche Teil des Systems und damit die Elektrode konnte durch den 50periodischen städtischen Wechselstrom, der über einen passenden Schiebewiderstand reguliert wurde, in genau bemessbare, äußerst lebhaftes Schwingungen versetzt werden. Ich schätze, daß schon in einem Bruchteil einer Sekunde bei dieser Art von Rührung praktisch vollständige Mischung erreicht ist, was



im Makroverfahren unmöglich ist. Das verwendete Lautsprecher-system wurde mit rund 30 Volt betrieben; bei Verwendung von 50 Volt wurde der Tropfen bereits fortgeschleudert. Das Ganze stand auf einem kleinen Tischchen von 20 cm Höhe.

III. Die Vergleichselektrode. Da es bei Titrationsen meist nur auf Relativwerte des Potentials ankommt, wurde eine Gegenelektrode verwendet, die nur konstantes Potential gewährleistet. In eine Glaskapillare von 0,8 mm lichter Weite wurde ein Platindraht, an dessen Ende ein Stückchen Feinsilber (zirka 2 mg) angeschweißt war, eingeschmolzen. Das freie Ende der Kapillare wurde dann zu einer feinen Spitze ausgezogen. (Äußerer Durchmesser 0,3 mm, innerer 0,05 mm, Länge der feinen Kapillare 4 cm; siehe Abb. 2.) Zum Füllen wurde das Röhrchen mit der Öffnung

nach unten in ein Reagenzglas, in dem sich 1 ccm 0,001 normale Silbernitratlösung befand, gegeben. Durch Evakuieren und Nachströmenlassen von Luft konnte die Lösung eingefüllt werden. Auf dieselbe Weise wurde dann im kapillaren Teil der Gegenelektrode die Silbernitratlösung durch 0,1 normale Kaliumnitratlösung ersetzt, so daß ein eventuelles Herausdiffundieren von Silberionen die Titration nicht stören konnte. Bei den Titrationen mit der Platinringelektrode gelangte eine reine Platingegenelektrode zur Anwendung; mit einer Füllung von 0,001 normalem Natriumthiosulfat.

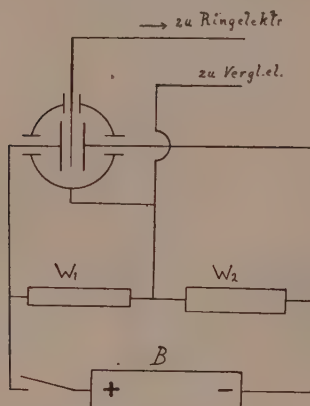
Zur Mikro- P_H -Bestimmung, besonders im alkalischen Gebiet, wo die Verwendung der Chinhydronelektrode nicht mehr möglich ist, erscheint die in einer Wasserstoffatmosphäre befindliche Platinringelektrode geradezu als ideale Wasserstoffelektrode, die bei völliger Unabhängigkeit von Glasalkali noch in den kleinsten Tropfen eine genaue P_H -Bestimmung zu ermöglichen verspricht. Diesbezügliche Versuche sowie die Konstruktion einer dazu brauchbaren Mikro-Normal-Kalomelektrode sind in Angriff genommen.

IV. Die Potentialmessung wurde statisch mit einem LINDEMANN-Elektrometer¹ von Spindler & Hoyer, Göttingen, vorgenommen. Da es auf Absolutwerte nicht ankam, wurde die Empfindlichkeit nur ungefähr ermittelt und dann die Ausschläge direkt abgelesen. Bei 130facher Vergrößerung des Ablesemikroskops und 50 Volt Hilfsspannung entsprach ein Teilstrich des 100teiligen Okularmaßstabes 20 Millivolt. Dabei konnten die Zehntelskalenteile noch sehr gut geschätzt werden. Die Genauigkeit der Messung beträgt somit 2 Millivolt bei einem Meßbereich von 2 Volt, was gewiß für jede Art potentiometrischer Titration ausreicht. Zudem lassen sich durch kleine Änderung der Hilfsspannung die Empfindlichkeit und durch Verschiebung des Nullpunktes, was in der hierfolgend angegebenen Schaltung durch einfaches Umstöpseln zu erreichen ist, der Meßbereich in den weitesten Grenzen variieren. Bei der minimalen Kapazität des Instruments (zirka 1½ cm) ist auch in den kleinsten Flüssigkeitsmengen jede Polarisierung durch den Meßstrom ausgeschlossen.

¹ Über das LINDEMANN-Elektrometer siehe F. MÜLLER und K. GEISSLER, Ztschr. Elektrochem. 37, 857 (1931), wo weitere Literaturangaben zu finden sind.

Jedenfalls ist das Lindemann-Elektrometer ein sehr bequemes Meßinstrument, das für jede Art potentiometrischer Titration nur empfohlen werden kann.

Schaltskizze.



W_1 10.000 Ohm fix

W_2 Stöpselwiderstand 11.111 Ohm

B Trockenbatterie 60 Volt

Zur erstmaligen Inbetriebnahme des LINDEMANN-Elektrometers wurden zunächst aus beiden Widerstandskasten alle Stöpseln entfernt und die Nadel mit dem Gehäuse kurzgeschlossen. Die Stellung des Elektrometers unter dem Ablesemikroskop wurde so gewählt, daß die Ruhelage der Nadel gerade in der Mitte des Okularmaßstabs zu liegen kam. Dann wurde durch Stöpseln an der Anodenbatterie langsam die Hilfsspannung erhöht. Dabei trat Verschiebung der Nadel ein; diese wurde durch passendes Einsetzen von Stöpseln in die Widerstandssätze rückgängig gemacht, wieder die Hilfsspannung erhöht usw., bis schließlich bei 50 Volt Hilfsspannung die Empfindlichkeit von 1 Skalenteil / 20 Millivolt erreicht war. Wurde von vornherein eine Spannung von 50 Volt angelegt, so verschwand der Ablesezeiger ganz aus dem Gesichtsfeld. Nach einmaligem Einstellen war kein Umstöpseln mehr notwendig. Versuche zeigten, daß Erhöhen der Hilfsspannung um wenige Volt eine bedeutende Empfindlichkeitssteigerung zur Folge hatte, die für den vorliegenden Zweck jedoch unnötig war.

Beim Titrieren erwies es sich als zweckmäßig, die Hilfsspannung erst knapp vor dem Beginn anzulegen.

Statt der Stöpselwiderstände können selbstverständlich auch billigere Radiopotentiometer verwendet werden.

V. Die Büretten waren nach dem Prinzip der in einer gleichzeitig veröffentlichten Arbeit beschriebenen hahnlosen Mikrobüretten hergestellt². Aus einer Anzahl Thermometerkapillaren wurde durch Ausmessen mit einem Quecksilbertropfen ein möglichst gleichmäßiges Stück ausgesucht und daraus zwei fast gleiche Büretten hergestellt. Zum Ablesen wurde, wie dies bei feinen Thermometern üblich ist, eine auf Milchglas geätzte Skala unterlegt. Die Länge der Skala betrug 100 mm und war in 200 Teile geteilt. Etwa ein Fünftel eines Skalenteiles konnte noch geschätzt werden. Nach Befestigung der Skala durch Aufkitten mit Picein wurde noch einmal von 10 zu 10 Skalenteilen sorgfältig kalibriert. Ein Skalenteil entsprach im Mittel $0,0433 \text{ mm}^3$, der Ablesefehler demnach rund $0,01 \text{ mm}^3$. Die Ausflußspitze war außen etwa $0,25 \text{ mm}$ stark und hatte eine Länge von 2 bis 3 cm. Entleert wurde die Bürette immer durch Hineinblasen mit Hilfe eines Schlauches. Der Druck entsprach einer Wassersäule von zirka 40 cm.

Der Vorgang bei einer Titration war folgender: Zuerst wurde ein Wassertropfen von zirka 20 mm^3 auf die Ringelektrode gebracht. In diesen wurde die Spitze der Vergleichselektrode, ohne den Ring zu berühren, eingetaucht. Dann ließ man aus der einen Bürette eine gemessene Menge der zu titrierenden Lösung zufließen, gab hierauf die eventuell notwendige Zusatzreagensmenge hinzu und titrierte dann aus der zweiten Bürette. Die Rührung wurde jeweils knapp vor der Titration in Gang gesetzt. In unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes wurden immer $0,04 \text{ mm}^3$ Titerlösung auf einmal zugesetzt. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes geschah durchweg durch graphische Ermittlung des Wendepunktes. Weitere Einzelheiten sollen noch bei Besprechung der einzelnen Titrationen Erwähnung finden.

Um zu erkennen, wieweit die Titration im Tropfen einer allgemeinen Anwendung fähig ist, wurde eine Reihe verschiedener bekannter potentiometrischer Titrationen untersucht. Es ergaben sich durchweg befriedigende Resultate, die im folgenden wiedergegeben seien.

Argentometrische Titrationen.

Die Ringelektrode war aus Feinsilberdraht hergestellt. In den Tabellen sind der Reihe nach angegeben: Menge und Normalität

² Mikrochemie, XIII, 1 (1933).

der titrierten Lösung, Menge der Titerlösung, gefundene Menge in 10^{-6} g und Fehler in Prozenten.

mm ³ KBr	mm ³ AgNO ₃	γ Br'	Fehler in %
0,001 norm.	0,001 norm.		
4,38	4,36	0,348	— 0,5
4,38	4,38	0,350	0,0
4,38	4,35	0,348	— 0,7
4,42	4,41	0,352	— 0,2
4,45	4,43	0,354	— 0,5

mm ³ KBr	mm ³ AgNO ₃	γ Br'	Fehler in %
0,0001	0,0001		
4,38	4,42	0,0353	1,0
4,38	4,46	0,0356	1,7
3,66	3,82	0,0305	4,2
4,38	4,52	0,0362	3,2
4,38	4,52	0,0362	3,2
4,41	4,28	0,0342	— 3,0
4,47	4,52	0,0361	1,1

Die Kurven sind bei dieser Konzentration schon sehr flach und daher nur mehr unsicher auszuwerten.

mm ³ NaCl	mm ³ AgNO ₃	γ Cl'	Fehler in %
0,01	0,01		
4,39	4,39	1,56	0,0
4,40	4,39	1,56	0,3
4,52	4,54	1,61	0,5
4,39	4,38	1,56	0,3

mm ³ AgNO ₃	mm ³ NaCl	γ Ag'	Fehler in %
0,01	0,01		
4,44	4,39	4,74	— 1,1
4,35	4,32	4,66	— 0,6

Titration von Schwefelsäure mit Natronlauge.

Platinringelektrode in Luft als Sauerstoffelektrode.

Zur Abhaltung der Kohlensäure wurde über die Tropfenelektrode ein oben offenes Pulvergläschen geschoben, in das einige Stückchen angefeuchteter Kalilauge gegeben wurden.

mm ₃ H ₂ SO ₄ $\frac{1}{10}$ N	mm ₃ NaHO	relativ Titer
0,1004		
5,20	4,28	1,214
5,20	4,27 ₆	1,216
0,87	0,73 ₆	1,18

Bei einigen Versuchen wurde 0,1 mm³ alkoh. Phenolphthalein zugegeben und gleichzeitig elektrometrisch und auf Farbumschlag titriert. Der Umschlag war sehr deutlich zu erkennen, und die Übereinstimmung ist befriedigend. Werte nachstehend:

mm ³ H ₂ SO ₄	mm ³ NaOH elektrometr.	mm ³ NaOH nach Rotfärb.
5,20	4,25	4,28
5,20	4,26	4,28

Bei diesen azidimetrischen Titrationen waren an den Büretten neue, besonders feine Spitzen ausgezogen worden. Daher die weit größere Genauigkeit. Wegen allzu leichter Zerbrechlichkeit wurde bei den späteren Titrationen wieder davon abgegangen.

Titration von Blei mit Ferrocyankalium.

Vor Beginn der Titration wurde zirka 0,01 mm³ einer 0,1 molaren Lösung von Ferricyankalium zugegeben. Zur Vermeidung einer etwaigen Oxydation des Fällungsmittels wurde unter Kohlensäure titriert. (Überschieben eines kleinen Bechergläschens, das sich in einer größeren Epruvette befand, durch die langsam CO₂ geleitet wurde.)

mm ³ Pb(NO ₃) ₂	mm ³ K ₄ Fe(Cy) ₆		
0,01 n	0,008 n	γ Pb. gef.	Fehler in %
4,50	6,61	5,48	— 0,3
4,50	6,60	5,47	— 0,5
4,50	6,64	5,50	0,2

Zu bemerken ist, daß sich vor Überschreiten des Äquivalenzpunktes das Potential stets sehr langsam einstellt; es mußte vor jeder Ablesung am Elektrometer 2 Minuten gewartet werden. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes stellt sich das Potential fast momentan ein.

Titration von Fe⁺⁺⁺ mit Ferrocyankalium.

mm ³ FeCl ₃	mm ³ K ₄ Fe(Cy) ₆		
0,01 n	0,008 n	γ Fe. gef.	Fehler in %
4,33	5,46	0,813	0,7
4,37	5,53	0,825	1,3
4,34	5,38	0,802	— 1,9
4,47	5,49	0,818	— 1,8

Die Potentialänderung während der Titration ist sehr groß, dabei aber außerordentlich flach, so daß die Ermittlung des Wendepunktes einigermaßen unsicher ist, woher auch die größeren Fehler stammen dürften. Die Einstellung des Potentials erfolgt langsam, und es mußte daher vor jeder Ablesung eine Minute gewartet werden. Diese Fe^{+++} -Titration erscheint nicht sehr empfehlenswert.

Titration von Jod mit Na-Thiosulfat.

A) Mit Stärke als Indikator.

Bei Verwendung von 0,1 normalen Lösungen ist der Umschlag mit Stärke als Indikator auch im Tropfen noch sehr gut zu erkennen. Es wurde, wie dies üblich ist, erst knapp vor Verschwinden der Gelbfärbung zirka $0,1 \text{ mm}^3$ Stärke zugesetzt. Bei diesen und den nachfolgend angegebenen elektrometrischen Titrationen wurde in den Wassertropfen zuerst das Jodat aus der Bürette zufließen gelassen, dann wurde etwa $\frac{1}{2} \text{ mg}$ Kaliumjodid in fester Form zugegeben³ und zuletzt mit Essigsäure-Acetat-Puffer pH 4 angesäuert. (3 mm^3 einer Lösung normaler Essigsäure und 0,1 normales Na-Acetat.) Dann wurde mit Thiosulfat titriert.

$\text{mm}^3 \text{ KJO}_3$	$\text{mm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Fehler in %
0,1	0,1	
4,45	4,41	— 0,9
4,46	4,39	— 1,4
4,46	4,42	— 0,8
4,46	4,48	0,4
4,39	4,38	— 0,2
4,40	4,41	+ 0,2

Die verhältnismäßig großen, fast durchaus negativen Fehler stammen keinesfalls von einer Unschärfe des Umschlages, sondern zweifellos von einer Verflüchtigung des Jods, da diese Fehler um so größer wurden, je langsamer die Titration ausgeführt wurde.

B) Elektrometrisch.

Platin-Ringelektrode.

Zuerst wurde in stark saurer Lösung zu titrieren versucht; dabei zeigte es sich aber, daß die Pt-Elektrode nicht konzentra-

³ Das Zugeben eines festen Salzes in den Tropfen läßt sich leicht auf folgende Art bewerkstelligen: Man legt ein Körnchen der Substanz auf einen kleinen Spatel und nähert sich damit dem Tropfen von unten. Sobald der Kristall den Tropfen berührt, wird er in diesen hineingezogen, ohne daß der Spatel von ihm benetzt wird.

tionsrichtig ansprach und nur einen sehr kleinen Potentialsprung, wenn auch an richtiger Stelle, anzeigte.

Bei Verwendung eines Acetatpuffers p_H 4 sprach die Elektrode tadellos an, weshalb später immer bei dieser Wasserstoffionen-konzentration gearbeitet wurde.

mm ³ KJO ₃	mm ³ Na ₂ S ₂ O ₃	Fehler in %
0,1		
4,43	4,38	— 1,0
4,42	4,39	— 0,6
4,45	4,37	— 1,7
4,46	4,38	— 1,7
4,42	4,40	— 0,4

Auch hier verflüchtigten sich stets kleine, aber merkliche Mengen Jod; bei den weiteren Versuchen wurde deshalb die Tropfenelektrode in ein kleines, zirka 2 cm³ fassendes Gläschen zum Schutze gegen zu rasches Verdampfen getaucht, wodurch die Fehler kleiner wurden, immer aber noch im Mittel negativ blieben.

mm ³ KJO ₃	mm ³ Na ₂ S ₂ O ₃	Fehler in %
0,1	0,1	
4,44	4,41	— 0,7
4,44	4,42	— 0,5
4,46	4,42	— 0,9
4,44	4,42	— 0,5
4,40	4,41	+ 0,2
4,39	4,35	— 0,9

mm ³ KJO ₃	mm ³ Na ₂ S ₂ O ₃	Fehler in %
0,01	0,01	
4,42	4,41	— 0,2
4,42	4,40	— 0,5
4,46	4,45	— 0,2

mm ³ KJO ₃	mm ³ Na ₂ S ₂ O ₃	Fehler in %
0,001	0,001	
4,47	4,48	+ 0,2
4,45	4,38	— 1,5
4,32	4,31	— 0,2

Damit dürfte die erreichbare Verdünnungsgrenze noch nicht erreicht sein.

Titration von arseniger Säure mit KBr-KBrO_3 in stark saurer Lösung.

Platin-Ringelektrode.

Da die Reaktion $\text{Br}' + \text{BrO}_3' \longrightarrow \text{Br}_2$ mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, mußte gegen Ende der Titration vor jeder Ablesung ein wenig gewartet werden (zirka $\frac{1}{2}$ Minute). Zur schwach alkalischen Lösung der arsenigen Säure wurde ein Körnchen KBr (zirka 1 mg) und 3 mm^3 einer 5 normalen HCl zugesetzt. Hier war der Potentialsprung bis zu den verdünntesten Lösungen außerordentlich groß, so daß eine graphische Auswertung nicht nötig war.

As_2O_3 0,1	KBrO_3 0,1	Fehler in %	$\gamma \text{As}_2\text{O}_3$
4,46	4,45	— 0,2	22,0
4,45	4,49	+ 0,9	22,2
4,42	4,41	— 0,2	21,8
4,33	4,36	0,7	21,6
4,33	4,33	0,0	21,4
4,33	4,35	0,5	21,5

As_2O_3 0,01	KBrO_3 0,01	Fehler in %	$\gamma \text{As}_2\text{O}_3$
4,42	4,45	0,7	2,20
4,37	4,38	0,2	2,17
4,42	4,41	— 0,2	2,18
4,42	4,48	1,3	2,22
4,63	4,67	0,9	2,31
4,21	4,21	0,0	2,08
4,46	4,51	1,1	2,23

As_2O_3	KBrO_3	Fehler in %	$\gamma \text{As}_2\text{O}_3$
0,0005	0,001		
8,82	4,52	2,5	0,224
8,82	4,61	4,5	0,228

Die Versuche, die bis jetzt eine Genauigkeit von etwa $\frac{1}{2}\%$ erzielen ließen, sollen in zwei Richtungen fortgesetzt werden. Nämlich erstens Ausdehnung auf Mikrotropfen (etwa 1 mm^3 und darunter) und zweitens Verfeinerung der Arbeitsmethode zur Erzielung einer größeren Genauigkeit. Einige Vorversuche zur Ausbildung einer Arbeitsmethode am hängenden Tropfen wurden bereits angestellt; so ließ sich 1 cm^3 einer Lösung durch allmähliches

Zugeben in rund einer Stunde ohne Verlust im Platinring eindampfen. Die Wärme wurde dabei durch Leitung durch den Draht zugeführt. Quantitative Elektrolysen in der Ringelektrode scheinen nicht ausgeschlossen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es ermöglicht, in einem einzigen Tropfen potentiometrische Titrationsen mit einer Genauigkeit von etwa $\frac{1}{2}\%$ durchzuführen. Die allgemeine Anwendbarkeit für Titrationsen, bei denen es sich nicht um leicht flüchtige Stoffe handelt, wird durch Ausführung einer Reihe verschiedener Analysen belegt.

Die Aufhängung des Tropfens an der ringförmigen Elektrode ist derart, daß noch eine weitgehende Verkleinerung des Volumens möglich erscheint.

DIE POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG KLEINSTER CHLORIDMENGEN.

Von

KARL SCHWARZ und CARL SCHLÖSSER †¹.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

(Eingelangt am 27. Juli 1932.)

Wenn man versucht, die bekannte potentiometrische Titration von Chlorionen mit Silbernitrat in immer verdünnteren Lösungen auszuführen, so werden die dabei erhaltenen Kurven immer flacher und man gelangt alsbald zu Konzentrationen, wo eine Titration eben nicht mehr möglich ist. Diese Grenze ist lediglich durch die Löslichkeit des Chlorsilbers bestimmt. So geben E. ZINTL und K. BETZ² an, daß sich bei Untersuchung verdünnterer als 0,001 normaler Lösungen keine genauen Titrations mehr ausführen lassen. Bei der Titration von Jodid mit Silbernitrat hingegen ist man schon bis zu Konzentrationen von 10^{-6} vorgedrungen³. Es ist nun bekannt, daß die Löslichkeit fast aller Salze in Alkohol und Azeton weit kleiner als in Wasser ist. Demgemäß lag der Gedanke nahe, es müßte gelingen, bei Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels die Titration von Chlorionen noch in weit verdünnteren Lösungen durchzuführen. ZINTL und BETZ² scheinen auch schon diesen Gedanken gehabt zu haben, geben aber bloß an, daß sich Alkoholzusatz als nicht günstig erwies.

Die Untersuchung hatte noch ein weiteres Interesse; wenn es nämlich gelang, mit der Titration von Cl^- zu verdünnteren Lösungen

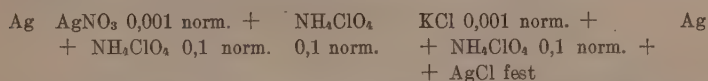
¹ Herr Dr. CARL SCHLÖSSER hat die Veröffentlichung dieser Arbeit nicht mehr erlebt. Eine tückische Krankheit raffte in wenigen Tagen einen hoffnungsvollen jungen Forscher und lieben Kollegen aus unserer Mitte.

² E. ZINTL und K. BETZ, Ztschr. analyt. Chem., **74**, 330 (1928).

³ F. KIEFERLE und E. ERBACHER, Biochem. Ztschr., **201**, 305 (1928).

vorzudringen, so bestand die Hoffnung, auch andere Titrationsen, die zufolge großer Löslichkeit des Niederschlages normalerweise in wässriger Lösung nicht möglich sind, eben in alkoholischer oder azetonischer Lösung ausführen zu können. Als geeignete Vorarbeit erschien uns die eingehende Untersuchung eines Falles geeignet.

Da die Löslichkeiten der Halogensilbersalze in solchen Gemischen — in erster Linie kommen wässrige Mischungen in Betracht — nicht bekannt sind, haben wir zunächst diese in verschiedenen Wasser-Alkohol- und Wasser-Azeton-Gemischen bestimmt. Dies geschah nach der bekannten Methode der Konzentrationsketten. Wir haben Ketten folgender Zusammenstellung gemessen:



Als Lösungsmittel wurden Mischungen von steigendem Gehalt an Alkohol und Azeton verwendet. Aus Löslichkeitsgründen war bei den wasserärmsten Mischungen das NH₄ClO₄ nur 0,01 normal.

Die Potentialmessung wurde mit Akkumulator, Schleifdrahtbrücke und Kapillarelektrometer als Nullinstrument vorgenommen. Die Meßgenauigkeit betrug 1 Millivolt; die einzelnen Werte streuten jedoch um 5 bis 10 Millivolt, so daß wir von einer tabellenmäßigen Wiedergabe der Werte absehen. Für unseren Zweck war die erreichte Genauigkeit jedenfalls vollkommen hinreichend.

In nachstehender Fig. 1 ist der Logarithmus des Löslichkeitsprodukts in Abhängigkeit vom Wassergehalt aufgetragen. Wie man sieht, nimmt die Löslichkeit mit abnehmendem Wassergehalt rasch ab. In azetonischen Lösungen ist die Abnahme fast doppelt so groß wie in alkoholischen.

Dementsprechend werden auch bei den Titrationsen die Kurven steiler und die Potentialsprünge größer. Nachstehend ist eine Reihe von Titrationskurven, wie sie tatsächlich erhalten wurden, wiedergegeben (Fig. 2). Die Zunahme der Steilheit entspricht ganz der Abnahme der Löslichkeit. In 95%igem Azeton ist der Potentialsprung noch außerordentlich groß bei einer Konzentration von 10⁻⁵. Die Verdünnungsgrenze ist nicht durch die Löslichkeit gegeben, sondern nur darin zu finden, daß es bei fortgesetzter Verdünnung immer schwerer wird, genügend reine Reagenzien und Lösungs-

mittel zu beschaffen und von allen Gefäßen das überall vorhandene Natriumchlorid fernzuhalten.

Im Laufe dieser Untersuchung sowie einer solchen gemeinsam mit F. KAAH⁴ hat sich eine einfache Apparatur herausgebildet, die für mikropotentiometrische Titrations allgemein brauchbar ist und daher etwas ausführlicher beschrieben werden soll.

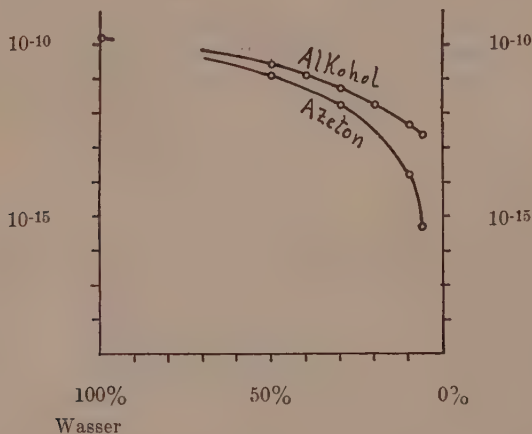


Fig. 1

Beschreibung der Apparatur.

1. *Titriergefäße.* Als solche wurden entweder kleine Bechergläschen aus Jenaer Geräteglas oder Porzellantiegel mit einem Inhalt von rund 15 cm^3 verwendet. Zum Eindampfen und nachherigem Titrieren erwies sich ein Gefäß, wie es in Fig. 3 dargestellt ist, als zweckmäßig. Die Gefäßform verhindert Verspritzen beim Eindampfen und zu rasches Verdunsten des Azetons beim Titrieren.

2. *Elektrode.* Bei Verwendung eines Feinsilberdrahtes, der in die zu titrierende Lösung eintauchte, zeigte es sich, daß sich an jener Stelle des Drahtes, die der Flüssigkeitsoberfläche zunächst war, und die sich bald ober, bald unter der Oberfläche befand, stets ein undefiniertes Potential einstellte. Besonders beim tieferen Ein-

⁴ Unveröffentlichte Untersuchungen.

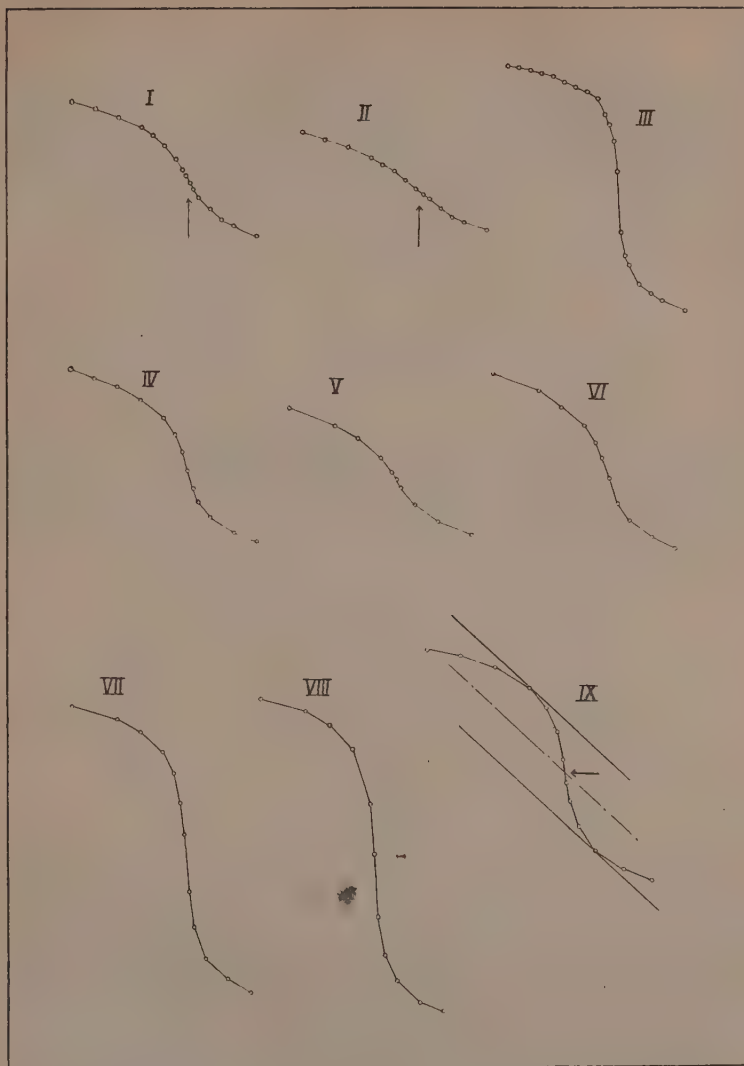


Fig. 2

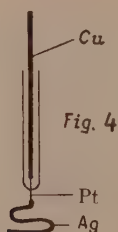
Alle Kurven sind im selben Maßstab wiedergegeben.

Kurve 1	Lösungsmittel: Wasser,	Chlorionenkonzentration: 2	$\cdot 10^{-4}$
Kurve 2	Lösungsmittel: Wasser,	Chlorionenkonzentration: 1	$\cdot 10^{-4}$
Kurve 3	80%iger Alkohol,	Chlorionenkonzentration: 2	$\cdot 10^{-4}$
Kurve 4	80%iger Alkohol,	Chlorionenkonzentration: 5	$\cdot 10^{-5}$
Kurve 5	80%iger Alkohol,	Chlorionenkonzentration: 2	$\cdot 10^{-5}$
Kurve 6	80%iges Azeton,	Chlorionenkonzentration: 2	$\cdot 10^{-5}$
Kurve 7	95%iges Azeton,	Chlorionenkonzentration: 1	$\cdot 10^{-5}$
Kurve 8	98%iges Azeton,	1	$\cdot 10^{-5}$
Kurve 9	98%iges Azeton,	2	$\cdot 10^{-6}$

tauchen der Elektrode änderte sich das Potential oft ganz bedeutend; offenbar war die Oberfläche der Elektrode durch Eintrocknen der Lösung verändert. Wir haben daher eine Elektrode



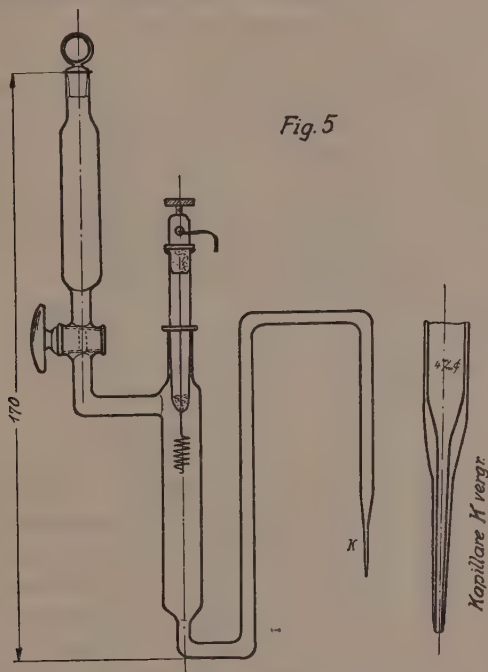
gewählt, die mit der ganzen leitenden Oberfläche ständig eintauchte, was durch Anschmelzen eines Feinsilberdrahtes an einen Platindraht, der in ein Glasröhrchen eingeschmolzen war, erreicht wurde (Fig. 4).



3. R ü h r u n g. In einem Gefäß von 15 cm³ Inhalt ist für einen eigenen Rührer wenig Platz. Wir haben daher die Elektrode selbst als Rührer verwendet, was uns mit gutem Erfolg gelang. Statt eines Motors, der die Anbringung eines Schleifkontakts erfordert hätte, verwendeten wir eine elektrische Schwachstromklingel. Diese wurde in horizontaler Lage auf einen Holzklotz angeschraubt. An Stelle des Klöppels war über ein isolierendes Zwischenstück aus Hartgummi eine Klemmschraube befestigt, in die dann die Elektrode eingesetzt werden konnte. Durch passendes Regulieren des Stromes und der Stellschrauben der Klingel konnte eine gleichmäßige und ausgiebige Rührung erzielt werden.

4. Die Vergleichselektrode ist in Fig. 5 zu sehen. Sie wurde mit azetonischer, bzw. alkoholischer 0,001 normaler

Silbernitratlösung gefüllt, der noch etwas NH_4ClO_4 (0,01 norm.) zugefügt war. In den kapillaren Heber wurde 0,01 normale Ammonperchloratlösung eingesogen. Um zu erkennen, wie weit die Silbernitratlösung reichte, war diese angefärbt.



5. Die elektrische Messung und Auswertung der Kurven. Die Potentialmessung wurde nach der Kompensationsmethode mit einem empfindlichen Kapillarelektrometer vorgenommen. Die Weite der Kapillare war so groß, daß die kapillare Depression des Fadens 10 cm betrug. Trotz der in nichtwässrigen Lösungen, besonders bei Verwendung enger Kapillarheber, vorhandenen großen Widerstände ließ sich eine Meßgenauigkeit von zirka 1 Millivolt erzielen. Die zur Einstellung des Potentials notwendige Zeit wächst mit abnehmendem Wassergehalt und zunehmender Verdünnung. So mußte beispielsweise bei den Titrationen in azetonischer Lösung bei einer Cl^- -Konzentration von 10^{-5}

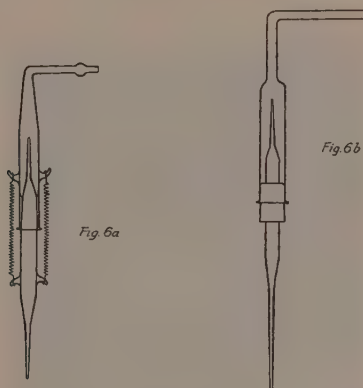
vor jeder Ablesung 2 Minuten gewartet werden, bei einer solchen von einer 10^{-6} norm. Lösung fast 10 Minuten, so daß eine Titration über $1\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch nahm. So lange dauerte es allerdings nur in der Nähe des Äquivalenzpunktes. Die erhaltenen Kurven waren durchweg symmetrisch und zufriedenstellend. Die Auswertung geschah durch graphisches Aufsuchen des Wendepunktes. Zu diesem Zweck wurden in den Punkten stärkster Krümmung zwei parallele Tangenten gezogen, eine dritte Parallele genau in der Mitte zwischen beiden gezeichnet und der Schnittpunkt mit der Kurve gesucht (siehe Fig. 2, Kurve 9). Bei symmetrischen Kurven, und das waren alle weitgehend, ist dieser der Wendepunkt und Äquivalenzpunkt. Der Vorteil der graphischen Auswertung liegt vor allem darin, daß dabei ein weitgehender Fehlerausgleich stattfindet, wodurch einzelne, etwas herausfallende Punkte nicht stören. Dies ist besonders bei flachen Kurven von Wichtigkeit. So konnten wir auch bei der Titration von wässrigen 10^{-4} norm. Natriumchloridlösungen noch brauchbare Resultate erhalten.

Büretten. Anfangs gelangte eine geeichte 2-cm³-Bürette mit Quetschhahn zur Anwendung. Diese war in 0,01 cm³ geteilt, wobei noch 2 mm³ gut geschätzt werden konnten. Bei den wasserärmsten azetonischen Lösungen verbot sich das Zugabe größerer Mengen wässriger Maßlösung, weil dadurch der Wassergehalt zu stark vergrößert wurde. Azetonische Silbernitratlösungen wieder erwiesen sich als unbrauchbar; erstens änderte sich der Titer rasch und zweitens wurde der Gummischlauch des Quetschhahnes stark angegriffen. Wir verwendeten daher bei diesen Versuchen eine hahnlose 200-mm³-Bürette, wie sie der eine von uns gleichzeitig in der Mikrochemie beschreibt*). Die Bürette war in Kubikmillimeter geteilt und durch Auswägen mit Wasser geeicht. 0,2 mm³ konnten noch geschätzt werden.

Pipetten. Der Übergang zu immer verdünnteren Lösungen stellte immer größere Anforderungen an peinlichst sauberes Arbeiten. Schon das Abwischen der Pipettenspitze mit Fitrierpapier führte fast regelmäßig zu Fehlern, so zwar, daß stets zuviel Cl⁻ gefunden wurde. Außerdem durfte zum Titrieren in den azetonreichsten Mischungen nicht viel Wasser zugegeben werden. Es gelangten markenlose automatische Mikropipetten zur Anwendung,

*) Mikrochemie, **XIII**, 25 (1933).

die sich im Laufe der Arbeit als außerordentlich bequem, sauber und genau erwiesen haben. Im Prinzip ist es dieselbe Pipette, die K. LINDERSTROM-LANG und H. HOLTER⁵ beschrieben haben. In kleiner Abänderung ist die Pipette auch zum Abmessen größerer Flüssigkeitsmengen verwendbar. Fig. 6 zeigt die Form der Pipette,



wie wir sie verwendet haben. Das Pipettieren damit ist höchst einfach. Man taucht die Spitze der Pipette in die abzumessende Lösung und saugt sie in die Pipette, bis die Lösung bei der oberen Öffnung ausfließt; jetzt hört man zu saugen auf und hebt die Spitze aus der Lösung. Da dabei keine nennenswerten Flüssigkeitsmengen an der Spitze haften bleiben, ist ein Abwischen überflüssig. Durch die Oberflächenspannung bleibt die Lösung genau bis zur oberen Öffnung stehen. Zum Entleeren bläst man mit mäßigem Überdruck die Flüssigkeit aus. Am Schlusse streift man unter ständigem sanften Hineinblasen am besten mitten in der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nachstehend sind die Eichwerte einiger verwendeter Pipetten angegeben, woraus man die erzielbare Genauigkeit ersehen kann. Durch Auswägen mit Wasser fanden wir:

Pipette 1: 0,1551 g, 0,1544 g, 0,1551 g, 0,1551 g;

Pipette 2: 0,1223 g, 0,1224 g, 0,1224 g;

Pipette 3: 0,2465 g, 0,2463 g, 0,2464 g;

⁵ K. LINDERSTROM-LANG und H. HOLTER, Ztschr. physiol. Chem., 201, 19 (1931).

Pipette 4: 0,3611 g, 0,3614 g, 0,3616 g, 0,3613 g;

Pipette 5: 0,02971 g, 0,02974 g, 0,02966 g, 0,02970 g;

Pipette 6: 0,008823 g, 0,008825 g, 0,008825 g.

Reagenzien. Ammonperchlorat Merck p. a. erwies sich als vollkommen chloridfrei. Der Alkohol wurde in üblicher Weise aldehydfrei gemacht und zweimal destilliert. Azeton p. a. wurde zu-



Fig. 7

nächst direkt aus der Packung verwendet, da es genügend rein war. Bei der Ingebrauchnahme einer zweiten Packung zeigte es sich, daß diese nicht vom gleichen Reinheitsgrad und chloridhaltig war. Das Azeton wurde daher zweimal aus einer Schliffapparatur destilliert, worauf es noch einmal gleich in eine Flasche mit eingeschliffener 10-cm³-Meßpipette destilliert wurde.

Sauberkeit beim Arbeiten. Überhaupt lag die einzige Schwierigkeit bei der ganzen Arbeit nur in der Fernhaltung des überall reichlich vorhandenen Chlorids. Obwohl wir in einem Raum arbeiteten, der vollständig frei von der sogenannten Laboratoriumsluft war, mußten wir doch allerhand Vorsichtsmaßregeln

anwenden, um richtige Resultate zu erhalten; daß schon das Abwischen der Pipette zu einem Plus an Chlorid führte, ist bereits erwähnt worden. Bechergläser sowie alle Gegenstände, die mit den Lösungen direkt oder indirekt in Berührung kamen, wurden selbstverständlich nur mit der Pinzette angefaßt, die bei Nichtgebrauch unter einer Glasglocke aufbewahrt wurde. Die Pipetten waren auf einem kleinen Stativ aufgehängt und ebenfalls unter einer Glocke aufbewahrt. Dabei trat fast regelmäßig eine noch nicht ganz geklärte Erscheinung auf. Wenn einige Tage keine Titration gemacht worden war, etwa nach einem Sonntag, so war die erste ausgeführte Titration fast stets um einige Prozente zu hoch; die zweite stimmte dann wieder. Eine ähnliche Erscheinung trat auf, wenn eine frische Elektrode verwendet wurde oder diese frisch galvanisch versilbert worden war. Meist waren dann auch die erhaltenen Kurven unregelmäßig. Wir erklärten uns die Sache damit, daß die Elektrode erst irgendwie präpariert werden müsse; bei Titrationen sehr kleiner Chloridmengen wird man also nicht umhinkönnen, stets vorher eine, gegebenenfalls mehrere Testtitrationen auszuführen.

Beschreibung einer Titrationsanalyse eines Wassers auf Cl^- -Gehalt. Um gewiß zu sein, daß nicht im Gange der Analyse ein Fehler unterlaufe, wurde eine Testbestimmung in gleicher Weise vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden 5 cm^3 einer $0,0001$ normalen NaCl -Lösung in einen 150-cm^3 -Rundkolben pipettiert, 100 cm^3 doppelt destilliertes Wasser zugegeben und der Inhalt auf freier Flamme bis zu einem Volumen von 1 bis $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ eingedampft; um ein Verspritzen durch Überhitzen zu vermeiden, wurde während des Abdampfens durch Watte filtrierte Luft eingeleitet. Das restliche Wasser wurde mit 10 bis 15 cm^3 „Auffüllazeton“ quantitativ in ein Bechergläschen gespült und mit $0,001$ normaler AgNO_3 -Lösung titriert. Statt $0,500\text{ cm}^3$ wurden $0,515\text{ cm}^3$ verbraucht. Offenbar waren die Reagenzien noch etwas unrein. Für unseren Zweck genügte es jedoch.

Hierauf wurden in ganz gleicher Weise 100 cm^3 des zu untersuchenden Wassers analysiert. Dabei wurde gefunden:

⁶ Um alle Fehler möglichst reproduzierbar zu machen, wurde stets eine größere Menge Azeton mit der zur Erhöhung der Leitfähigkeit notwendigen Menge Ammoniumperchlorat versetzt, welche Lösung wir als Auffüllazeton bezeichneten.

Probe 1:	0,463 cm ³ AgNO ₃	0,001 n =	0,0164 mg Cl'
	0,457 cm ³ AgNO ₃	0,001 n =	0,0162 mg Cl'
Probe 2:	0,114 cm ³ AgNO ₃	0,001 n =	0,00405 mg Cl'
	0,110 cm ³ AgNO ₃	0,001 n =	0,00390 mg Cl'
Probe 3:	0,099 cm ³ AgNO ₃	0,001 n =	0,00352 mg Cl'
	0,100 cm ³ AgNO ₃	0,001 n =	0,00354 mg Cl'
Probe 4:	0,598 cm ³ AgNO ₃	0,001 n =	0,0212 mg Cl'
	0,610 cm ³ AgNO ₃	0,001 n =	0,0216 mg Cl'

Hier wurde noch nicht die hahnlose Bürette verwendet. Für eine Wasseranalyse ist die erreichte Genauigkeit wohl als befriedigend zu bezeichnen. Bei Benützung der später verwendeten 200-mm³-Bürette wären wir mit 10 cm³ Probe ausgekommen.

In nachstehenden Tabellen ist eine Anzahl von Versuchen wiedergegeben, die wohl keiner weiteren Ausführung bedürfen. Am Kopf der Tabellen ist jeweils das verwendete Lösungsmittel angegeben.

Titrationen in wässriger Lösung.

cm ³ NaCl	Norm. NaCl	verbr. cm ³ AgNO ₃	Norm. AgNO ₃	mg Cl' gef.	Fehler in %
10,00	0,0002	1,000	0,002	0,0710	0,0
10,00	0,0002	1,005	0,002	0,0714	+ 0,5
10,00	0,0001	0,985	0,001	0,0350	— 1,5
10,00	0,0001	1,015	0,001	0,0365	+ 3,0
10,00	0,0001	1,030	0,001	0,0365	+ 3,0

Titrationen in 80%iger alkoholischer Lösung.

cm ³ NaCl	Norm. NaCl	verbr. cm ³ AgNO ₃	Norm. AgNO ₃	mg Cl' gef.	Fehler in %
0,990	0,002	0,490	0,004	0,0695	— 1,0
0,990	0,002	0,495	0,004	0,0703	0,0
0,990	0,002	0,485	0,004	0,0688	— 2,0
1,980	0,001	0,493	0,004	0,0700	— 0,3
1,980	0,001	0,493	0,004	0,0700	— 0,3
1,980	0,0005	0,495	0,002	0,0352	0,0
1,980	0,0005	0,497	0,002	0,0353	+ 0,4
1,980	0,0005	0,498	0,002	0,0354	+ 0,6
1,980	0,00025	0,510	0,001	0,01810	+ 3,0
1,980	0,00025	0,510	0,001	0,01810	+ 3,0
1,980	0,00025	0,495	0,001	0,01757	0,0

cm ³ NaCl	Norm. NaCl	verbr. cm ³ AgNO ₃	Norm. AgNO ₃	mg Cl' gef.	Fehler in %
1,980	0,00025	0,493	0,001	0,0175	— 0,4
1,980	0,00025	0,497	0,001	0,0176	+ 0,4
1,980	0,00025	0,493	0,001	0,0175	— 0,4
1,980	0,00025	0,497	0,001	0,0176	+ 0,4
1,980	0,00025	0,490	0,001	0,0174	— 1,0
1,980	0,00025	0,505	0,001	0,0179	+ 2,0
1,980	0,00025	0,500	0,001	0,0177	+ 1,0
1,980 ^{o)}	0,0001	0,477	0,0004	0,00677	— 3,6
1,980 ^{o)}	0,0001	0,470	0,0004	0,00668	— 5,0
1,980 ^{o)}	0,0001	0,490	0,0004	0,00696	— 1,0
1,980 ^{o)}	0,0001	0,510	0,0004	0,00715	+ 3,0

Titrationsen in zirka 90% iger azetonischer Lösung.

cm ³ NaCl	Norm. NaCl	verbr. cm ³ AgNO ₃	Norm. AgNO ₃	mg Cl' gef.	Fehler in %
1,980	0,0001	0,517	0,0004	0,00734	+ 4,4
1,980	0,0001	0,500	0,0004	0,00710	+ 1,0
1,980	0,0001	0,510	0,0004	0,00724	+ 3,0
1,980	0,0001	0,495	0,0004	0,00703	0,0
1,980	0,0001	0,520	0,0004	0,00738	+ 5,0
1,980	0,0001	0,485	0,0004	0,00689	— 2,0
1,980	0,0001	0,507	0,0004	0,00720	+ 2,4
1,985	0,0001	0,495	0,0004	0,00703	0,0
1,980	0,00005	0,509	0,0002	0,00361	+ 2,8
1,980	0,00005	0,505	0,0002	0,00359	+ 2,0
1,980	0,00005	0,515	0,0002	0,00366	+ 4,0
1,980	0,00005	0,500	0,0002	0,00355	+ 1,0
1,980	0,00005	0,503	0,0002	0,00357	+ 1,6

Bei den folgenden Versuchen gelangte die hahnlose 200-mm³-Bürette zur Anwendung.

cm ³ NaCl	Norm. NaCl	verbr. cm ³ AgNO ₃	Norm. AgNO ₃	mg Cl' gef.	Fehler in %
0,1227	0,001	0,1198	0,001	0,00425	— 2,3
0,1227	0,001	0,1236	0,001	0,00438	+ 0,8
0,1227	0,001	0,1201	0,001	0,00427	— 2,2
0,1227	0,001	0,1198	0,001	0,00425	— 2,3
0,1227	0,001	0,1258	0,001	0,00446	+ 2,5
0,1227	0,001	0,1204	0,001	0,00428	— 1,8
0,1227	0,001	0,1200	0,001	0,00426	— 2,1

^{o)} Bei dieser Konzentration ist wegen der Flachheit der Kurven eine genaue Auswertung nicht möglich.

cm ³ NaCl	Norm. NaCl	verbr. cm ³ AgNO ₃	Norm. AgNO ₃	mgCl' gef.	Fehler in %
0,2470	0,0001	0,1189	0,0002	0,000422	— 3,8
0,2470	0,0001	0,1236	0,0002	0,000438	+ 0,1
0,2470	0,0001	0,1233	0,0002	0,000438	— 0,2
0,2470	0,0001	0,1280	0,0002	0,000454	+ 3,6
0,2470	0,0001	0,1185	0,0002	0,000421	— 4,2
0,2470	0,0001	0,1195	0,0002	0,000424	— 3,3
0,0298	0,0001	0,0234	0,0001	0,000083	— 27
0,0298	0,0001	0,0233	0,0001	0,000090	— 18

Bemerkenswert ist, daß auch bei den verdünntesten Lösungen die Potentialsprünge noch ziemlich groß sind. Die beiden letzten Werte wurden so erhalten, daß zuerst der Chloridgehalt des Azetons bestimmt und von den bei der Titration gefundenen Werten abgezogen wurde. Sonst wären diese zu groß ausgefallen. Es ist nun wahrscheinlich, daß bei den Blindversuchen durch nicht genügend sauberes Arbeiten zuviel Chlorid gefunden wurde, so daß die korrigierten Werte zu niedrig ausgefallen sind. Uns ist es jedenfalls nicht mehr gelungen, zum Arbeiten in diesen Konzentrationen brauchbare Reagenzien herzustellen.

Zusammenfassung.

Da die Verdünnungsgrenze bei der potentiometrischen Fällungsanalyse in erster Linie von der Löslichkeit des bei der Titration gebildeten Niederschlages abhängt, gelingt es durch Verwendung von alkoholischen und azetonischen Lösungen die Verdünnungsgrenze der argentometrischen Cl'-Bestimmung um mehr als zwei Zehnerpotenzen zu verschieben.

Gleichzeitig wird eine einfache und billige Apparatur für mikropotentiometrische Titrationsen beschrieben, die allgemein anwendbar ist und mit deren Hilfe es gelungen ist, noch Cl'-Mengen von der Größenordnung 10^{-6} Gramm auf wenige Prozente genau zu bestimmen.

DIE STUFENPHOTOMETRISCHE MIKROANALYSE DES TRINK- UND NUTZWASSERS.

(4. MITTEILUNG.)

Von

CARL URBACH.

Aus dem Physiologischen Institut der deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 21. November 1932.)

IV.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES PHOSPHORS.

Auf Grund vergleichender Untersuchungen von W. R. G. ATKINS und E. G. WILSON¹ hinsichtlich der Genauigkeit kolorimetrischer Phosphorbestimmungen nach den Vorschriften von G. DENIGÈS², R. D. BELL und E. A. DOISY³, POUGET und CHOUGHAK⁴, P. FLEURY und Z. SUTU⁵ wurde die Methode nach BELL und DOISY stufenphotometrisch bearbeitet. Diese Autoren verwenden Hydrochinon als Mittel zur Reduktion des Phosphormolybdänkomplexes und erzielen — nach erfolgter Umsetzung in saurem Milieu — bei alkalischer Reaktion durch eine Carbonatsulfitlösung die Blaufärbung, welche ihnen zur kolorimetrischen Bestimmung des P-Gehaltes im Harn, bzw. Blut dient. Die Methode zeigt, wie auch Nachprüfer, so besonders H. K. BARRENSCHEEN⁶ mit seiner ausgedehnten Er-

¹ Biochem. Journ., **20**, 1223.

² Compt. rend. soc. biol., **84**, 875 (1921).

³ Journ. biol. chem., **44**, 55 (1920).

⁴ Bull. Soc. chim., **5**, 104 (1909); Bull. Soc. chim., **9**, 649 (1911).

⁵ Compt. rend. soc. biol., **95**, 976.

⁶ Mikrochemie, **VII**, 132 (1929).

fahrung, bestätigten, „eine recht gute Übereinstimmung mit den auf gravimetrischem Wege gefundenen Werten“ (maximale Abweichung $\pm 3\%$). Die Nachteile dieser Methode, die darin liegen, daß die Farbtöne nur innerhalb enger Grenzen genau vergleichbar sind, so daß eine größere Anzahl von Standardlösungen verwendet werden muß und daß die Farbtintensität nur innerhalb einer kurzen Zeit konstant bleibt, so daß Serienbestimmungen erschwert werden, entfallen bei der Verwendung des Stufenphotometers.

Für das Verfahren nach BELL und DOISY sind folgende Reagenzien erforderlich:

1. Molybdänsäurelösung,
2. Hydrochinonlösung,
3. Carbonatsulfitmischung und
4. eine Stammlösung von Monokaliumphosphat.

Ad 1. 50 g reines Ammoniummolybdat werden in 1000 ccm phosphorfreier n-Schwefelsäure gelöst, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist. 5 ccm dieser Lösung versetzt man mit 5 ccm der Hydrochinonlösung (2) und fügt nach fünf Minuten 25 ccm Carbonatsulfitmischung (3) hinzu. Die Lösung muß farblos bleiben. Ist dies nicht der Fall, so war das verwendete Ammoniummolybdat oder die H_2SO_4 verunreinigt und die Lösung ist unbrauchbar.

Ad 2. 20 g Hydrochinon löst man unter Zusatz von 1 ccm konz. Schwefelsäure in 1000 ccm Wasser. Die Lösung muß gut verschlossen aufbewahrt werden. Dunkel gefärbte Lösungen sind als unbrauchbar zu verwerfen.

Ad 3. 75 g Natriumsulfit löst man in 500 ccm Wasser und gibt sie zu 2 Liter einer 20%igen Lösung wasserfreier Soda; die Lösung wird filtriert. Die Carbonatsulfitmischung muß gut verschlossen aufbewahrt werden und ist höchstens zwei Wochen haltbar.

Ad 4. 4,3865 g reines Monokaliumphosphat (feinst gepulvert und im Exsikkator einige Tage über Schwefelsäure getrocknet) werden in 1000 ccm Wasser gelöst; 1 ccm dieser Lösung entspricht 1 mg P. Die Lösung wird mit Chloroform konserviert und muß gut verschlossen aufbewahrt werden.

Die stufenphotometrische Bearbeitung der obengenannten Methode wurde folgendermaßen durchgeführt:

Eine Monokaliumphosphatlösung entsprechend 0,5 mg P wurde vorschriftsmäßig nach BELL und DOISY gefärbt und 10 Minuten nach der Herstellung bei einer Schichtdicke von 5 mm unter abwechselnder Vorschaltung sämtlicher Filter photometriert. Wie der in Abb. 1 wiedergegebenen typischen Farbkurve entnommen

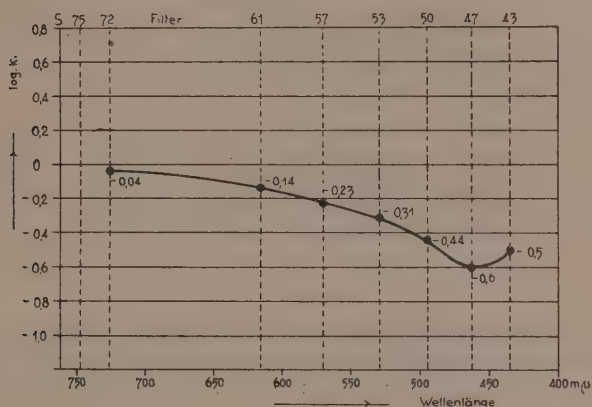


Abb. 1.

Typische Farbkurve eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon. Konzentration von 0,5 mg-% P, gemessen gegen H_2O .

werden kann, ist das Filter S 72 für die Messung am geeignetsten. Da aber das Gebiet ab $650 \mu\mu$ wegen der geringen Empfindlichkeit des Auges in diesem Bereich womöglich vermieden werden soll, wurde das Filter S 61, obwohl innerhalb seines Bereiches die Absorptionskurve etwas steiler abfiel, als Meßfilter bevorzugt. Zudem war in der Verwendung zweier Filter ein gutes Kontrollmittel der Messungen gegeben.

Bevor weitere Messungen durchgeführt wurden, mußte erst festgestellt werden, ob die erhaltene Farrintensität eine für die Messung genügende Zeit lang tatsächlich konstant war und nicht Veränderungen aufwies. Wie der Tabelle I entnommen werden kann, muß die Messung innerhalb einer Zeit von 30 Minuten durchgeführt werden.

Tabelle I.

Zeitliche Veränderung der Farbintensität eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon bei Einwirkung von diffusum Tageslicht. Konzentration 0,5 mg-% P, gemessen gegen H_2O unter Vorschaltung des Filters S 72 bei einer Schichtdicke von 5 mm und Temperatur von 18° C.

Zeit in Minuten nach Zugabe der Carbonatsulfidlösung	Diffuses Tageslicht		Zeit in Minuten, nach Zugabe der Carbonatsulfidlösung	Diffuses Tageslicht	
	D in %	Extinktionskoeffizient		D in %	Extinktionskoeffizient
10	35,1	0,910			
20	35,1	0,910	80	44	0,714
30	35,1	0,910	90	45	0,694
40	38	0,840	100	47	0,656
50	40	0,796	110	48,3	0,632
60	41,7	0,760	120	49,6	0,608
70	43	0,734	130	51	0,584

Die Prüfung des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes ergab eine Gerade in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die Schichtdicke, bezw. Konzentration und dessen Ordinate die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit, bezw. die Extinktionskoeffizien-

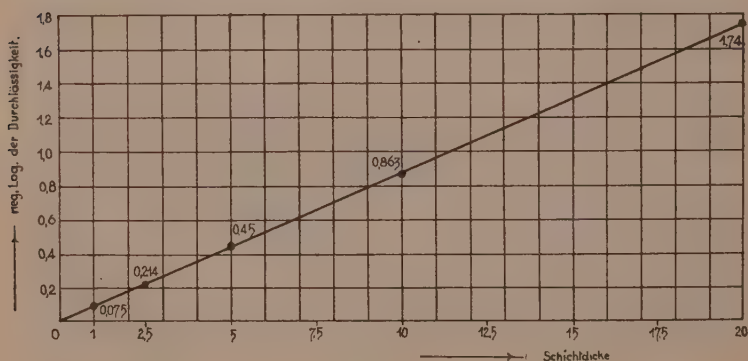


Abb. 2.

Beziehung zwischen Schichtdicke und Durchlässigkeit für einen Molybdänphosphorsäurekomplex, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon. Konzentration von 0,5 mg-% P, gemessen gegen H_2O . Filter S 72.

ten bildeten (Abb. 2, 3, 6, 7, 8, 13 und 14). Damit war die Errechnung einer beliebigen Konzentration (c_2) aus dem gefundenen Extinktionskoeffizienten (k_2) möglich, wenn eine Konzentration (c_1) und deren Extinktionskoeffizient (k_1) bekannt waren.

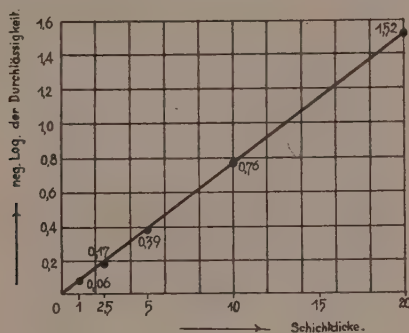


Abb. 3.

Beziehung zwischen Schichtdicke und Durchlässigkeit für einen Molybdänphosphorsäurekomplex, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon. Konzentration von 0,5 mg-% P, gemessen gegen H_2O . Filter S 61.

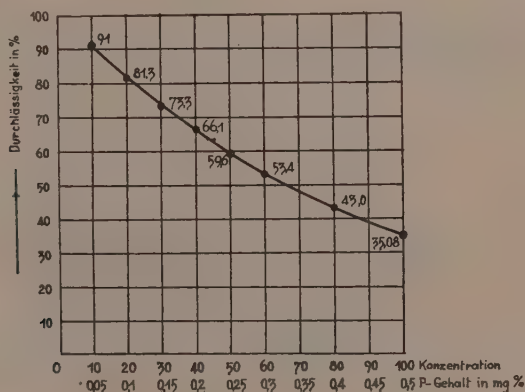


Abb. 4.

Eichkurve der direkten Ableswerte D in % für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 5 mm, Filter S 72, gemessen gegen H_2O .

Zu diesem Zwecke wurde von 20 Monokaliumphosphatlösungen im Sinne einer Standardlösung von der Konzentration 0,5 mg-% P nach vorschriftsmäßiger Behandlung die Extinktion bestimmt und als Mittelwert eine Trommelablesung errechnet, welcher bei Vorschaltung des Filters S 72 und einer Schichtdicke von 5 mm der Wert für D in % = 35,08 (gemessen gegen H₂O) und bei Vorschal-

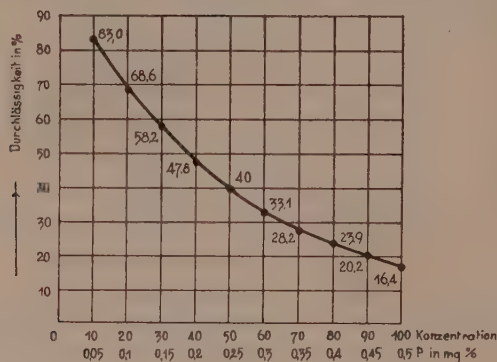


Abb. 5.

Eichkurve der direkten Ablesewerte D in % für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 10 mm, Filter S 61, gemessen gegen H₂O.

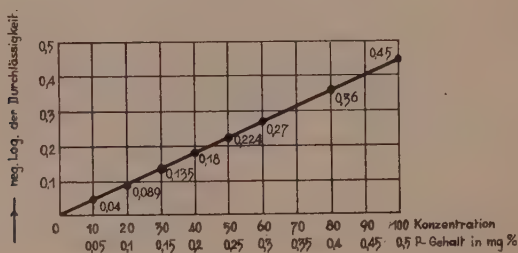


Abb. 6.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 5 mm, Filter S 72, gemessen gegen H₂O.

tung des Filters S 61 und einer Schichtdicke von 10 mm der Wert für D in % = 16,4 (gemessen gegen H_2O) entsprach.

Zwecks Aufstellung der Eichkurven wurden nun an einer Reihe entsprechend abgestufter Lösungen bekannter Konzentration je 20 Messungen durchgeführt und deren Mittelwert in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Abszisse die Konzentration und dessen Ordinate die zugehörigen Ablesungen (Durchlässigkeit D in %) bildeten (Abb. 4, 5, 11 und 12).

Das Filter S 61 zeigt nicht nur den Vorteil, daß ein, wie bereits oben erwähnt, hinsichtlich der Empfindlichkeit des Auges gün-

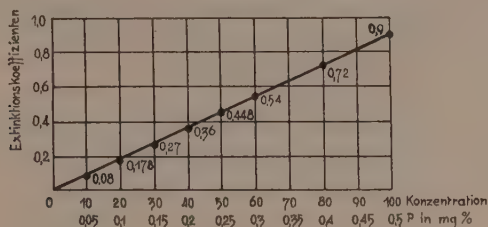


Abb. 7.

Eichkurve der Extinktionskoeffizienten für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Filter S 72, gemessen gegen H_2O .

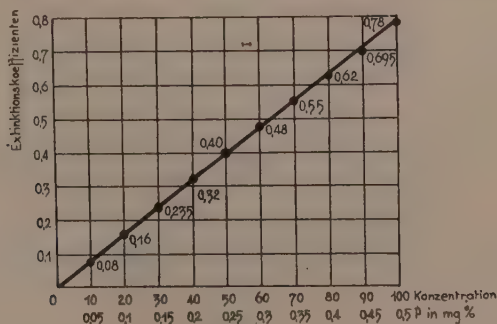


Abb. 8.

Eichkurve der Extinktionskoeffizienten für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Filter S 61, gemessen gegen H_2O .

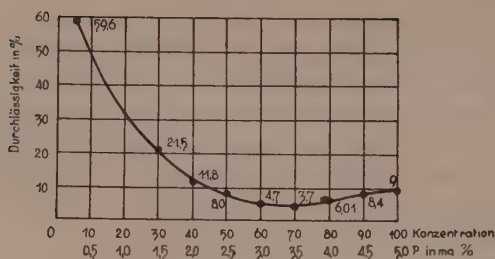


Abb. 9.

Versuch zur Aufstellung einer Eichkurve der direkten Ablesewerte D in % für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 2,5 mm, Filter S 72, gemessen gegen H_2O .

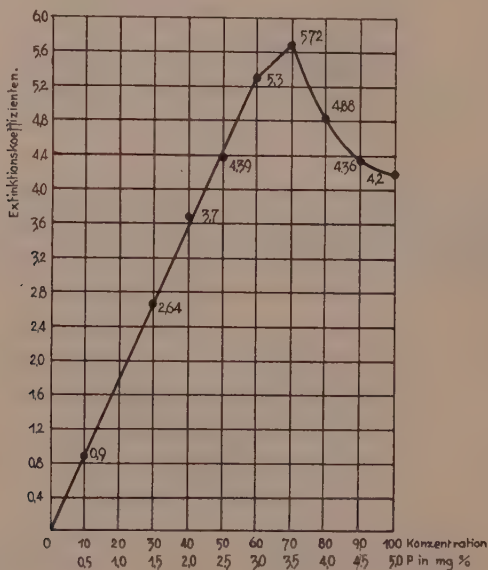


Abb. 10.

Versuch zur Aufstellung einer Eichkurve der Extinktionskoeffizienten für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 5 mg-% P entsprechen. Filter S 72, gemessen gegen H_2O .

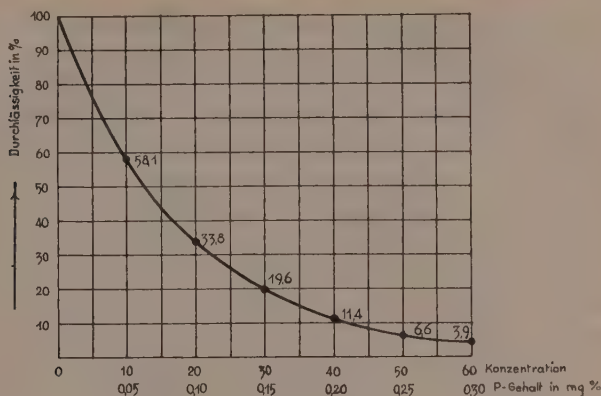


Abb. 11.

Eichkurve der direkten Ableswerte für den Phosphorgehalt eines Molybdän-phosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 30 mm, Filter S 61, gemessen gegen H_2O .

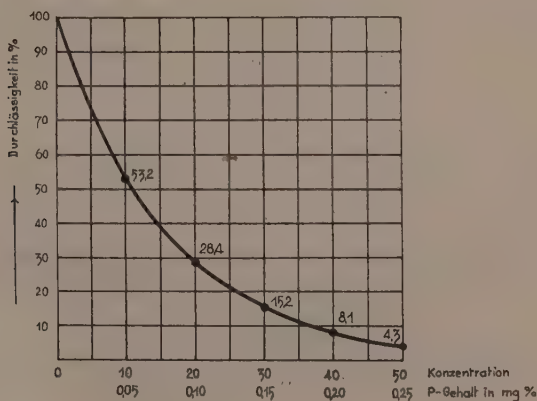


Abb. 12.

Eichkurve der direkten Ableswerte für den Phosphorgehalt eines Molybdän-phosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 30 mm, Filter S 72, gemessen gegen H_2O .

stigeres Spektralbereich durchgelassen wird, sondern auch die Meßgenauigkeit durch die mit dem Filter bedingte größere Schichtdicke erhöht wird, da eine größere Schichtdicke nach dem Absorptionsgesetz die stärkere Lichtschwächung mit sich bringt und die Unterschiede der Lichtintensitäten für wechselnde Konzentrationen entsprechend größere Trommelverschiebungen erfordern. Dadurch können etwaige Einstellfehler möglichst niedrig gehalten werden. Der zahlenmäßige Ausdruck für diese Beziehungen zwischen Schichtdicke und Lichtabschwächung ist in Tabelle II zu finden, wenn man die Differenz der Lichtintensitäten (d_i) bei aufeinanderfolgenden P-Konzentrationen betrachtet. Bei 10-mm-Küvetten sind größere Differenzen zu finden als bei 5-mm-Küvetten. Ein etwaiger Einstellfehler wird sich deshalb bei einer Schichtdicke von 5 mm

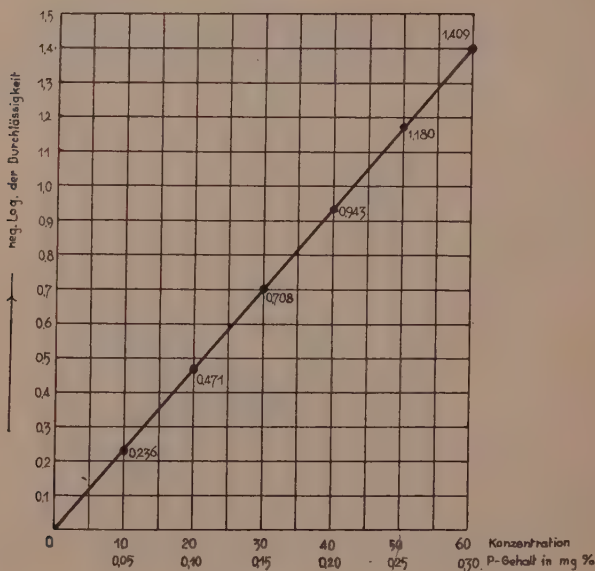


Abb. 13.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5-mg-% P entsprechen. Schichtdicke 30 mm, Filter S 61, gemessen gegen H_2O .

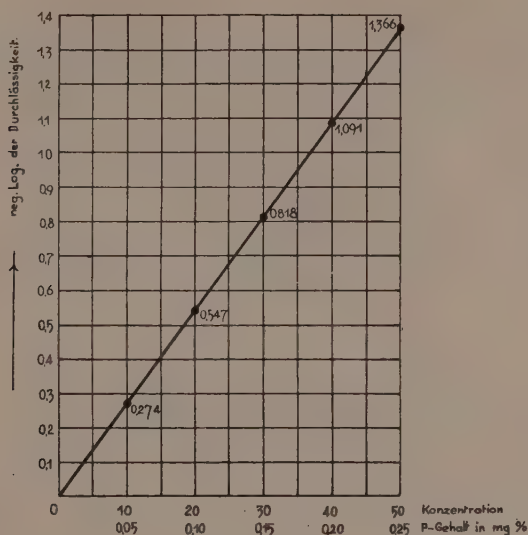


Abb. 14.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 30 mm, Filter S 72, gemessen gegen H_2O .

Tabelle II.

Filter S 61.

Temperatur 18°C .Gemessen gegen H_2O .

Phosphorgehalt in mg pro 100 cem Lösg.	10-mm-Küvette experimentell bestimmt				5-mm-Küvette berechnet			
	i	d _i	neg.Log. d.Durchlässigkeit.	dlog	i	d _i	neg.Log. d.Durchlässigkeit.	dlog
0,05	83,0		0,081		91,1		0,040	
0,10	68,6	14,4	0,163	0,082	82,9	8,2	0,081	0,041
0,15	58,2	10,4	0,235	0,072	76,3	6,6	0,117	0,036
0,20	47,9	10,3	0,320	0,085	69,2	7,1	0,160	0,043
0,25	40,0	7,9	0,397	0,077	63,3	5,9	0,198	0,038
0,30	33,1	6,9	0,480	0,083	57,55	5,75	0,240	0,042
0,35	28,2	4,9	0,549	0,069	53,1	4,4	0,274	0,034
0,40	23,9	4,3	0,624	0,075	48,8	4,3	0,312	0,038
0,45	20,2	3,7	0,695	0,071	44,9	3,9	0,347	0,035
0,50	16,4	3,8	0,785	0,090	40,5	4,4	0,392	0,045

stärker auswirken als bei 10 mm. Eine noch größere Schichtdicke wurde jedoch nicht verwendet, weil der damit verbundene Nachteil einer größeren Verdünnung der Lösung und der damit bedingten Abschwächung der Absorptionsmaxima den sich ergebenden Vorteil wieder aufgehoben hätte.

Immerhin war es bei Anwendung der verfeinerten Meßtechnik notwendig, die Bedingungen, die zur Färbung und ihrer Haltbarkeit führten, genau zu untersuchen.

Zuerst wurde der Phosphorgehalt der zu messenden Lösung variiert, indem man eine Lösung färbte, die einen P-Gehalt von 5 mg-% aufwies. Es zeigte sich nun (Abb. 9 und 10), daß Konzentrationen von mehr als 70% (3,5 mg-% P) eine größere Durchlässigkeit aufwiesen als entsprechend niedrigere Konzentrationen. Ob der Grund dieser Erscheinung darin lag, daß die vorhandene Ammonmolybdatmenge in einem zu geringen Überschuß vorhanden war, um die Reaktion zwischen Phosphor und Molybdat bis zum Endpunkt zu führen, oder ob der Grund in einem zu geringen Überschuß an Hydrochinon lag, so daß eine vollständige Reduktion nicht erreicht werden konnte, ist noch nicht festgestellt worden. Jedenfalls ist eine Ablesung aus den so erhaltenen Eichkurven nicht möglich, da man bei Durchlässigkeitswerten unter 10% zwei verschiedene Konzentrationswerte erhält. Damit erwies sich eine so weitgehende Änderung der vorgeschriebenen P-Konzentration als unzulässig.

Eine weitere Frage war der Einfluß des Lichtes und der Einfluß der Temperatur. Die geradezu sprunghafte Veränderung bei Sonnenlicht (siehe Tabelle III) ist zum größten Teil in der beträchtlichen Erhöhung der Temperatur nach 20 Minuten (von 19 auf 40° C) bedingt. Da die Messung erfahrungsgemäß bei Zimmertemperatur, das ist 16 bis 19° C, erfolgt und derart extreme Werte wie 40° C und darüber bei dem üblichen Meßvorgang nicht in Betracht kommen, wurde von einer eingehenden Untersuchung in dieser Richtung abgesehen und der Veränderung der Farbintensität auf Grund der Einwirkung des Lichtes das größere Interesse gewidmet. Diesbezüglich zeigte sich ein sehr interessantes Verhalten der Lösung. Bei Einwirkung von diffusem Tageslicht bleibt das Maximum der Farbintensität, das sofort nach Herstellung der Farbreaktion erreicht wird, durch 30 Minuten

konstant und beginnt dann allmählich abzusinken. Bei künstlichem Licht ist eine praktisch faßbare Veränderung erst nach etwa 55 Minuten zu konstatieren, wenn die zur Untersuchung gelangende Lösung nicht in direkter Nähe der Lichtquelle ist. Befindet sich aber diese Lösung z. B. in einer Küvette im Photometer unter Einwirkung des Lichtes der Photometerlampe, so bleibt die Lösung nur ca. 2 Minuten unverändert. Diese Tatsache wurde vorerst weiter nicht verfolgt, während die Einwirkung von diffusem Tageslicht, Sonnen- und künstlichem Licht, genauer untersucht wurde. Die Ergebnisse sind der Tabelle III zu entnehmen.

Tabelle III.

Zeitliche Veränderung der Farbintensität eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon bei Einwirkung von diffusem Tageslicht, Sonnenlicht und künstlichem Licht. Konzentration 0,5 mg-% P, gemessen gegen H₂O unter Vorschaltung des Filters S 61 bei einer Schichtdicke von 10 mm.

Zeit in Minuten nach Zugabe der Carbonatsulfitlösung	Diffuses Tageslicht		Sonnenlicht		Künstliches Licht	
	D in ‰	Extinktionskoeffizient	D in ‰	Extinktionskoeffizient	D in ‰	Extinktionskoeffizient
0	16,5*	0,783	16,6*	0,780	16,5*	0,783
2	16,6	0,780	16,5	0,783	16,5	0,783
5	16,6	0,780	16,6	0,780	16,6	0,780
8	16,5	0,783	16,5	0,783	16,5	0,783
10	16,5	0,783	16,6	0,780	16,6	0,780
25	16,6	0,780	16,8	0,775	16,6	0,780
30	16,7	0,777	16,9	0,772	16,6	0,780
40	18	0,745	18,4	0,735	16,7	0,777
55	19	0,721	25,8	0,588	17,5	0,757
70	24,6	0,609	38,1***	0,419	20,3	0,693
90	26**	0,585			21,7	0,664
110	30	0,523			22,9	0,640
140	33,6	0,474			25	0,602

* Temperatur 19° C.

** Temperatur 22° C.

*** Temperatur 42° C.

Die Lösungen wurden eine in der Rubrik 1 eingetragene Zeit in 50-, bezw. 100-ccm-Meßkolben aufbewahrt und erst dann in die Küvette gefüllt.

Aus den obengeschilderten Versuchen ergibt sich demnach für die Durchführung der Messung hinsichtlich der Zeit folgende Vorschrift:

Es kann sofort nach eingetretener Farbreaktion die photometrische Messung erfolgen und muß innerhalb 30 Minuten beendet sein. Wenn die Probe aber einmal in die Küvette eingefüllt ist, so muß die mit dieser Küvettenprobe durchgeführte Messung innerhalb zwei Minuten beendet sein. In allen Fällen ist Sonnenlicht und Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Da die Methode für die Phosphorbestimmung im Wasser ausgearbeitet werden sollte, war der Umstand in Betracht zu ziehen, daß das im Wasser vorhandene Calcium beim Versetzen der Lösung mit dem Carbonatsulfitreagens als CaCO_3 ausfallen würde. Deswegen muß es vor Durchführung der Bestimmung entfernt werden. Ebenso ist darauf zu achten, daß das Wasser arsen- und kieselsäurefrei ist. Falls Arsen nachgewiesen wird, geht man nach einer in den folgenden Mitteilungen geschilderten Vorschrift vor. Falls Kieselsäure vorhanden ist, so empfiehlt es sich nicht, wie bisher nach dem üblichen Verfahren diese durch Abrauchen mit Flußsäure zu entfernen (Dauer: einige Stunden), sondern man bestimmt sie nach einer demnächst gegebenen Vorschrift in demselben kolorimetrischen Verfahren mit.

Es wird nun der Gehalt an Gesamtphosphor im Wasser stufenphotometrisch folgendermaßen bestimmt:

Erforderliche Reagenzien (Herstellung siehe S. 2) sind:

- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1. Molybdänsäurelösung, | 4. Natriumazetatlösung (gesättigt), |
| 2. Hydrochinonlösung, | 5. Essigsäure (verdünnt), |
| 3. Carbonatsulfitmischung, | 6. Ammonoxalatlösung (4%). |

100 ccm⁷ des zu untersuchenden Wassers werden mit 2 bis 3 ccm einer gesättigten Natriumacetatlösung und verdünnter Essigsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt; das Calcium mit einem geringen Überschuß von Ammonoxalatlösung als CaC_2O_4 in der Hitze gefällt, filtriert, nachgewaschen mit warmem Wasser, auf 15 ccm eingengt, in ein Hartglasreagenzrohr gebracht und mit

⁷ Wenn die erhaltene Färbung zu schwach ist, so muß eine entsprechend größere Menge Wasser verwendet werden. Der geänderte Ansatz ist dann in der Auswertung des Ergebnisses zu berücksichtigen.

6 bis 8 Tropfen konz. Schwefelsäure, 1 ccm konz. Salpetersäure sowie mit einem Quarzkörnchen versetzt⁸. Das Rohr wird vorsichtig erhitzt, und zwar solange noch braune Dämpfe entweichen, aber nicht länger, als die zurückdestillierten Säuretropfen farblos sind. Keinesfalls darf zur Trockne erhitzt werden und eine Überhitzung der Wandung eintreten. Das Veraschungsgemisch wird in einem 100-ccm-Meßkolben gebracht, mit etwa 10 bis 20 ccm dest. Wasser nachgespült und mit 5 ccm Molybdänsäure sowie 5 ccm Hydrochinonlösung versetzt. Nach wenigstens 5 Minuten werden 25 ccm Carbonatsulfitmischung hinzugegeben, auf 100 ccm aufgefüllt, durchgemischt und photometriert.

Die stufenphotometrische Messung erfolgt unter Vorschaltung des Filters S 72 bei einer Schichtdicke von 5 mm, bezw. bei Vorschaltung des Filters S 61 bei einer Schichtdicke von 10 mm gegen optisch reines Wasser, innerhalb 30 Minuten⁹, unter Vermeidung von Sonnenlicht und Temperaturerhöhung. Das aus den Eichkurven entnommene Ergebnis zeigt den Phosphorgehalt in 100 ccm H₂O. Bei geringer Farbintensität ist mit einer größeren Schichtdicke (z. B. 30 mm) zu messen, bezw. eine entsprechend größere Menge Wasser in Ansatz zu nehmen.

Um Personen, denen vielleicht die Ablesung von Zahlenwerten aus den Eichkurven Schwierigkeiten bereiten sollte, die Messung zu ermöglichen, sind unter Tabelle IV, V, VI und VII Eichtabellen angegeben, welche die direkte Entnahme des zu ermittelnden P-Gehaltes nach einer Messung ermöglichen. Tabelle IV und VII enthalten die Werte bei der photometrischen Messung in einer Schichtdicke von 5, bezw. 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 72, Tabelle V und VI die Werte bei der photometrischen Messung in einer Schichtdicke von 10, bezw. 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 61.

Um die Genauigkeit der beschriebenen Methode zu prüfen, wur-

⁸ Die Behandlung mit konz. H₂SO₄ und HNO₃ findet in dem Umstand seine Begründung, daß der Phosphorsäuregehalt des Wassers gewöhnlich durch Harn verursacht ist, dessen Anteil an organischem Phosphor zuerst aufgeschlossen werden muß.

⁹ Die Lösung darf nicht länger als zwei Minuten in der Küvette dem Stupholampenlicht ausgesetzt werden. Es empfiehlt sich, um jede durch die allmählich eintretende Vertiefung der Farbe gegebene Fehlermöglichkeit auszuschalten, nur die ersten Ablesungen zu verwenden.

Tabelle IV.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden P-Mengen in mg der vor-schriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 5 mm unter Vor-schaltung des Filters S 72.

D = Ablesewert an der Trommel.

A = P in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	1,867	5,7	1,367	9,4	1,128	13,1	0,970	16,8	0,851
2,1	1,844	5,8	1,358	9,5	1,123	13,2	0,966	16,9	0,848
2,2	1,821	5,9	1,350	9,6	1,119	13,3	0,963	17,0	0,845
2,3	1,800	6,0	1,343	9,7	1,113	13,4	0,959	17,1	0,843
2,4	1,780	6,1	1,335	9,8	1,109	13,5	0,956	17,2	0,840
2,5	1,760	6,2	1,327	9,9	1,103	13,6	0,952	17,3	0,837
2,6	1,742	6,3	1,320	10,0	1,099	13,7	0,949	17,4	0,834
2,7	1,724	6,4	1,312	10,1	1,094	13,8	0,945	17,5	0,832
2,8	1,707	6,5	1,304	10,2	1,089	13,9	0,942	17,6	0,829
2,9	1,689	6,6	1,297	10,3	1,085	14,0	0,938	17,7	0,826
3,0	1,674	6,7	1,290	10,4	1,080	14,1	0,935	17,8	0,824
3,1	1,658	6,8	1,282	10,5	1,075	14,2	0,931	17,9	0,821
3,2	1,643	6,9	1,276	10,6	1,071	14,3	0,928	18,0	0,818
3,3	1,627	7,0	1,269	10,7	1,066	14,4	0,925	18,1	0,816
3,4	1,613	7,1	1,263	10,8	1,062	14,5	0,921	18,2	0,813
3,5	1,600	7,2	1,256	10,9	1,058	14,6	0,918	18,3	0,810
3,6	1,587	7,3	1,249	11,0	1,053	14,7	0,915	18,4	0,808
3,7	1,574	7,4	1,243	11,1	1,049	14,8	0,912	18,5	0,805
3,8	1,560	7,5	1,236	11,2	1,045	14,9	0,908	18,6	0,803
3,9	1,548	7,6	1,230	11,3	1,040	15,0	0,905	18,7	0,800
4,0	1,536	7,7	1,223	11,4	1,036	15,1	0,902	18,8	0,797
4,1	1,524	7,8	1,218	11,5	1,032	15,2	0,899	18,9	0,795
4,2	1,513	7,9	1,211	11,6	1,028	15,3	0,896	19,0	0,792
4,3	1,501	8,0	1,205	11,7	1,024	15,4	0,893	19,1	0,790
4,4	1,490	8,1	1,199	11,8	1,020	15,5	0,890	19,2	0,787
4,5	1,480	8,2	1,193	11,9	1,016	15,6	0,887	19,3	0,785
4,6	1,469	8,3	1,188	12,0	1,012	15,7	0,883	19,4	0,782
4,7	1,459	8,4	1,182	12,1	1,008	15,8	0,880	19,5	0,780
4,8	1,449	8,5	1,176	12,2	1,004	15,9	0,877	19,6	0,778
4,9	1,440	8,6	1,170	12,3	1,000	16,0	0,874	19,7	0,775
5,0	1,430	8,7	1,165	12,4	0,996	16,1	0,871	19,8	0,773
5,1	1,420	8,8	1,159	12,5	0,992	16,2	0,868	19,9	0,770
5,2	1,411	8,9	1,155	12,6	0,988	16,3	0,866	20,0	0,768
5,3	1,402	9,0	1,149	12,7	0,985	16,4	0,863	20,2	0,763
5,4	1,393	9,1	1,144	12,8	0,981	16,5	0,860	20,4	0,759
5,5	1,385	9,2	1,138	12,9	0,977	16,6	0,857	20,6	0,754
5,6	1,376	9,3	1,133	13,0	0,973	16,7	0,854	20,8	0,749

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	0,745	28,2	0,604	35,4	0,496	46,5	0,365	69,0	0,177
21,2	0,740	28,4	0,601	35,6	0,493	47,0	0,360	70,0	0,170
21,4	0,736	28,6	0,597	35,8	0,490	47,5	0,355	71,0	0,163
21,6	0,731	28,8	0,594	36,0	0,488	48,0	0,350	72,0	0,157
21,8	0,727	29,0	0,591	36,2	0,485	48,5	0,345	73,0	0,150
22,0	0,723	29,2	0,587	36,4	0,482	49,0	0,340	74,0	0,144
22,2	0,718	29,4	0,584	36,6	0,480	49,5	0,336	75,0	0,137
22,4	0,714	29,6	0,581	36,8	0,462	50,0	0,331	76,0	0,131
22,6	0,710	29,8	0,578	37,0	0,474	50,5	0,326	77,0	0,125
22,8	0,705	30,0	0,574	37,2	0,472	51,0	0,321	78,0	0,119
23,0	0,701	30,2	0,571	37,4	0,469	51,5	0,317	79,0	0,112
23,2	0,697	30,4	0,568	37,6	0,467	52,0	0,312	80,0	0,106
23,4	0,693	30,6	0,565	37,8	0,464	52,5	0,307	81,0	0,100
23,6	0,689	30,8	0,562	38,0	0,462	53,0	0,303	82,0	0,095
23,8	0,685	31,0	0,559	38,2	0,459	53,5	0,298	83,0	0,089
24,0	0,681	31,2	0,556	38,4	0,457	54,0	0,294	84,0	0,083
24,2	0,677	31,4	0,553	38,6	0,454	54,5	0,290	85,0	0,077
24,4	0,673	31,6	0,550	38,8	0,452	55,0	0,285	86,0	0,072
24,6	0,669	31,8	0,547	39,0	0,449	55,5	0,281	87,0	0,066
24,8	0,665	32,0	0,544	39,2	0,447	56,0	0,277	88,0	0,061
25,0	0,661	32,2	0,541	39,4	0,444	56,5	0,272	89,0	0,056
25,2	0,658	32,4	0,538	39,6	0,442	57,0	0,268	90,0	0,050
25,4	0,654	32,6	0,535	39,8	0,440	57,5	0,264	91,0	0,045
25,6	0,650	32,8	0,532	40,0	0,437	58,0	0,260	92,0	0,040
25,8	0,647	33,0	0,529	40,5	0,431	58,5	0,256	93,0	0,035
26,0	0,643	33,2	0,526	41,0	0,425	59,0	0,252	94,0	0,029
26,2	0,639	33,4	0,523	41,5	0,420	59,5	0,248	95,0	0,024
26,4	0,635	33,6	0,520	42,0	0,414	60,0	0,244	96,0	0,019
26,6	0,632	33,8	0,518	42,5	0,408	61,0	0,236	97,0	0,014
26,8	0,628	34,0	0,515	43,0	0,403	62,0	0,228	98,0	0,010
27,0	0,625	34,2	0,512	43,5	0,397	63,0	0,220	99,0	0,005
27,2	0,621	34,4	0,509	44,0	0,392	64,0	0,213	100,0	0
27,4	0,618	34,6	0,506	44,5	0,386	65,0	0,206		
27,6	0,614	34,8	0,504	45,0	0,381	66,0	0,198		
27,8	0,611	35,0	0,501	45,5	0,376	67,0	0,191		
28,0	0,607	35,2	0,498	46,0	0,371	68,0	0,184		

Tabelle V.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden P-Mengen in mg der vor-schriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 10 mm unter Vor-schaltung des Filters S 61.

D = Ablesewert an der Trommel.

A = P in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	1,082	5,7	0,792	9,4	0,654	13,1	0,562	16,8	0,493
2,1	1,068	5,8	0,787	9,5	0,650	13,2	0,560	16,9	0,492
2,2	1,056	5,9	0,782	9,6	0,647	13,3	0,558	17,0	0,490
2,3	1,043	6,0	0,778	9,7	0,645	13,4	0,556	17,1	0,488
2,4	1,031	6,1	0,773	9,8	0,642	13,5	0,554	17,2	0,487
2,5	1,020	6,2	0,769	9,9	0,639	13,6	0,551	17,3	0,485
2,6	1,009	6,3	0,765	10,0	0,636	13,7	0,549	17,4	0,483
2,7	0,999	6,4	0,760	10,1	0,634	13,8	0,547	17,5	0,482
2,8	0,989	6,5	0,757	10,2	0,631	13,9	0,546	17,6	0,480
2,9	0,979	6,6	0,751	10,3	0,628	14,0	0,543	17,7	0,479
3,0	0,970	6,7	0,747	10,4	0,626	14,1	0,542	17,8	0,477
3,1	0,961	6,8	0,743	10,5	0,623	14,2	0,540	17,9	0,476
3,2	0,952	6,9	0,739	10,6	0,620	14,3	0,538	18,0	0,474
3,3	0,943	7,0	0,735	10,7	0,618	14,4	0,536	18,1	0,473
3,4	0,935	7,1	0,731	10,8	0,615	14,5	0,534	18,2	0,471
3,5	0,927	7,2	0,728	10,9	0,613	14,6	0,532	18,3	0,470
3,6	0,919	7,3	0,724	11,0	0,610	14,7	0,530	18,4	0,468
3,7	0,912	7,4	0,720	11,1	0,608	14,8	0,528	18,5	0,467
3,8	0,904	7,5	0,716	11,2	0,605	14,9	0,526	18,6	0,465
3,9	0,897	7,6	0,713	11,3	0,603	15,0	0,524	18,7	0,464
4,0	0,890	7,7	0,709	11,4	0,600	15,1	0,522	18,8	0,462
4,1	0,883	7,8	0,705	11,5	0,598	15,2	0,521	18,9	0,461
4,2	0,877	7,9	0,702	11,6	0,595	15,3	0,519	19,0	0,459
4,3	0,870	8,0	0,698	11,7	0,593	15,4	0,517	19,1	0,458
4,4	0,863	8,1	0,694	11,8	0,591	15,5	0,515	19,2	0,456
4,5	0,858	8,2	0,691	11,9	0,588	15,6	0,514	19,3	0,455
4,6	0,851	8,3	0,688	12,0	0,586	15,7	0,512	19,4	0,453
4,7	0,845	8,4	0,685	12,1	0,584	15,8	0,510	19,5	0,452
4,8	0,840	8,5	0,681	12,2	0,581	15,9	0,508	19,6	0,450
4,9	0,834	8,6	0,678	12,3	0,579	16,0	0,506	19,7	0,449
5,0	0,828	8,7	0,675	12,4	0,577	16,1	0,505	19,8	0,448
5,1	0,822	8,8	0,672	12,5	0,575	16,2	0,503	19,9	0,446
5,2	0,817	8,9	0,669	12,6	0,573	16,3	0,501	20,0	0,445
5,3	0,812	9,0	0,666	12,7	0,570	16,4	0,500	20,2	0,442
5,4	0,807	9,1	0,663	12,8	0,568	16,5	0,498	20,4	0,440
5,5	0,802	9,2	0,660	12,9	0,566	16,6	0,497	20,6	0,437
5,6	0,797	9,3	0,656	13,0	0,564	16,7	0,495	20,8	0,434

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21.0	0,432	28.2	0,350	35.4	0,287	46.5	0,212	69.0	0,101
21.2	0,429	28.4	0,348	35.6	0,286	47.0	0,209	70.0	0,099
21.4	0,426	28.6	0,346	35.8	0,284	47.5	0,206	71.0	0,095
21.6	0,424	28.8	0,344	36.0	0,282	48.0	0,203	72.0	0,091
21.8	0,421	29.0	0,342	36.2	0,281	48.5	0,200	73.0	0,087
22.0	0,419	29.2	0,340	36.4	0,279	49.0	0,197	74.0	0,083
22.2	0,416	29.4	0,338	36.6	0,278	49.5	0,194	75.0	0,079
22.4	0,414	29.6	0,337	36.8	0,276	50.0	0,192	76.0	0,076
22.6	0,411	29.8	0,335	37.0	0,275	50.5	0,189	77.0	0,072
22.8	0,409	30.0	0,333	37.2	0,273	51.0	0,186	78.0	0,069
23.0	0,406	30.2	0,331	37.4	0,272	51.5	0,183	79.0	0,065
23.2	0,404	30.4	0,329	37.6	0,270	52.0	0,181	80.0	0,062
23.4	0,402	30.6	0,327	37.8	0,269	52.5	0,178	81.0	0,058
23.6	0,399	30.8	0,326	38.0	0,268	53.0	0,175	82.0	0,055
23.8	0,397	31.0	0,324	38.2	0,266	53.5	0,173	83.0	0,051
24.0	0,395	31.2	0,322	38.4	0,265	54.0	0,170	84.0	0,048
24.2	0,392	31.4	0,320	38.6	0,263	54.5	0,168	85.0	0,045
24.4	0,390	31.6	0,319	38.8	0,262	55.0	0,165	86.0	0,042
24.6	0,388	31.8	0,317	39.0	0,260	55.5	0,163	87.0	0,038
24.8	0,385	32.0	0,315	39.2	0,259	56.0	0,160	88.0	0,035
25.0	0,383	32.2	0,313	39.4	0,258	56.5	0,158	89.0	0,032
25.2	0,381	32.4	0,312	39.6	0,256	57.0	0,155	90.0	0,029
25.4	0,379	32.6	0,310	39.8	0,255	57.5	0,153	91.0	0,026
25.6	0,377	32.8	0,308	40.0	0,253	58.0	0,151	92.0	0,023
25.8	0,375	33.0	0,307	40.5	0,250	58.5	0,148	93.0	0,020
26.0	0,372	33.2	0,305	41.0	0,246	59.0	0,146	94.0	0,017
26.2	0,370	33.4	0,303	41.5	0,243	59.5	0,144	95.0	0,014
26.4	0,368	33.6	0,302	42.0	0,240	60.0	0,141	96.0	0,011
26.6	0,366	33.8	0,300	42.5	0,237	61.0	0,137	97.0	0,008
26.8	0,364	34.0	0,298	43.0	0,233	62.0	0,132	98.0	0,006
27.0	0,362	34.2	0,297	43.5	0,230	63.0	0,128	99.0	0,003
27.2	0,360	34.4	0,295	44.0	0,227	64.0	0,123	100.0	0
27.4	0,358	34.6	0,293	44.5	0,224	65.0	0,119		
27.6	0,356	34.8	0,292	45.0	0,221	66.0	0,115		
27.8	0,354	35.0	0,290	45.5	0,218	67.0	0,111		
28.0	0,352	35.2	0,289	46.0	0,215	68.0	0,107		

Tabelle VI.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden P-Mengen in mg der vor-
schriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vor-
schaltung des Filters S 61.

D = Ablesewert an der Trommel.

A = P in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2.0	0.361	5.7	0.264	9.4	0.218	13.1	0.187	16.8	0.164
2.1	0.356	5.8	0.263	9.5	0.217	13.2	0.187	16.9	0.164
2.2	0.352	5.9	0.261	9.6	0.216	13.3	0.186	17.0	0.163
2.3	0.348	6.0	0.259	9.7	0.215	13.4	0.185	17.1	0.163
2.4	0.344	6.1	0.258	9.8	0.214	13.5	0.185	17.2	0.162
2.5	0.340	6.2	0.256	9.9	0.213	13.6	0.184	17.3	0.162
2.6	0.336	6.3	0.255	10.0	0.212	13.7	0.183	17.4	0.161
2.7	0.333	6.4	0.253	10.1	0.211	13.8	0.182	17.5	0.161
2.8	0.330	6.5	0.252	10.2	0.210	13.9	0.182	17.6	0.160
2.9	0.326	6.6	0.250	10.3	0.209	14.0	0.181	17.7	0.160
3.0	0.323	6.7	0.249	10.4	0.209	14.1	0.181	17.8	0.159
3.1	0.320	6.8	0.248	10.5	0.208	14.2	0.180	17.9	0.159
3.2	0.317	6.9	0.246	10.6	0.207	14.3	0.179	18.0	0.158
3.3	0.314	7.0	0.245	10.7	0.206	14.4	0.179	18.1	0.157
3.4	0.312	7.1	0.244	10.8	0.205	14.5	0.178	18.2	0.157
3.5	0.309	7.2	0.243	10.9	0.204	14.6	0.177	18.3	0.156
3.6	0.306	7.3	0.241	11.0	0.203	14.7	0.177	18.4	0.156
3.7	0.304	7.4	0.240	11.1	0.203	14.8	0.176	18.5	0.155
3.8	0.301	7.5	0.239	11.2	0.202	14.9	0.175	18.6	0.155
3.9	0.299	7.6	0.237	11.3	0.201	15.0	0.175	18.7	0.154
4.0	0.297	7.7	0.236	11.4	0.200	15.1	0.174	18.8	0.154
4.1	0.294	7.8	0.235	11.5	0.199	15.2	0.174	18.9	0.153
4.2	0.292	7.9	0.234	11.6	0.199	15.3	0.173	19.0	0.153
4.3	0.290	8.0	0.233	11.7	0.198	15.4	0.172	19.1	0.153
4.4	0.288	8.1	0.232	11.8	0.197	15.5	0.172	19.2	0.152
4.5	0.286	8.2	0.230	11.9	0.196	15.6	0.171	19.3	0.152
4.6	0.284	8.3	0.229	12.0	0.195	15.7	0.171	19.4	0.151
4.7	0.282	8.4	0.228	12.1	0.195	15.8	0.170	19.5	0.151
4.8	0.280	8.5	0.227	12.2	0.194	15.9	0.169	19.6	0.150
4.9	0.278	8.6	0.226	12.3	0.193	16.0	0.169	19.7	0.150
5.0	0.276	8.7	0.225	12.4	0.192	16.1	0.168	19.8	0.149
5.1	0.274	8.8	0.224	12.5	0.192	16.2	0.168	19.9	0.149
5.2	0.272	8.9	0.223	12.6	0.191	16.3	0.167	20.0	0.148
5.3	0.271	9.0	0.222	12.7	0.190	16.4	0.167	20.2	0.147
5.4	0.269	9.1	0.221	12.8	0.189	16.5	0.166	20.4	0.146
5.5	0.267	9.2	0.220	12.9	0.189	16.6	0.165	20.6	0.146
5.6	0.266	9.3	0.219	13.0	0.188	16.7	0.165	20.8	0.145

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	0,144	28,2	0,117	35,4	0,096	46,5	0,071	69,0	0,034
21,2	0,143	28,4	0,116	35,6	0,095	47,0	0,070	70,0	0,033
21,4	0,142	28,6	0,115	35,8	0,095	47,5	0,069	71,0	0,032
21,6	0,141	28,8	0,115	36,0	0,094	48,0	0,068	72,0	0,030
21,8	0,140	29,0	0,114	36,2	0,094	48,5	0,067	73,0	0,029
22,0	0,140	29,2	0,113	36,4	0,093	49,0	0,066	74,0	0,028
22,2	0,139	29,4	0,113	36,6	0,093	49,5	0,065	75,0	0,026
22,4	0,138	29,6	0,112	36,8	0,092	50,0	0,064	76,0	0,025
22,6	0,137	29,8	0,112	37,0	0,092	50,5	0,063	77,0	0,024
22,8	0,136	30,0	0,111	37,2	0,091	51,0	0,062	78,0	0,023
23,0	0,135	30,2	0,110	37,4	0,091	51,5	0,061	79,0	0,022
23,2	0,135	30,4	0,110	37,6	0,090	52,0	0,060	80,0	0,021
23,4	0,134	30,6	0,109	37,8	0,090	52,5	0,059	81,0	0,019
23,6	0,133	30,8	0,108	38,0	0,089	53,0	0,058	82,0	0,018
23,8	0,132	31,0	0,108	38,2	0,089	53,5	0,058	83,0	0,017
24,0	0,131	31,2	0,107	38,4	0,088	54,0	0,057	84,0	0,016
24,2	0,131	31,4	0,107	38,6	0,088	54,5	0,056	85,0	0,015
24,4	0,130	31,6	0,106	38,8	0,087	55,0	0,055	86,0	0,014
24,6	0,129	31,8	0,106	39,0	0,087	55,5	0,054	87,0	0,013
24,8	0,128	32,0	0,105	39,2	0,086	56,0	0,053	88,0	0,012
25,0	0,128	32,2	0,104	39,4	0,086	56,5	0,053	89,0	0,011
25,2	0,127	32,4	0,104	39,6	0,085	57,0	0,052	90,0	0,010
25,4	0,126	32,6	0,103	39,8	0,085	57,5	0,051	91,0	0,009
25,6	0,126	32,8	0,103	40,0	0,084	58,0	0,050	92,0	0,008
25,8	0,125	33,0	0,102	40,5	0,083	58,5	0,049	93,0	0,007
26,0	0,124	33,2	0,102	41,0	0,082	59,0	0,049	94,0	0,006
26,2	0,123	33,4	0,101	41,5	0,081	59,5	0,048	95,0	0,005
26,4	0,123	33,6	0,101	42,0	0,080	60,0	0,047	96,0	0,004
26,6	0,122	33,8	0,100	42,5	0,079	61,0	0,046	97,0	0,003
26,8	0,121	34,0	0,099	43,0	0,078	62,0	0,044	98,0	0,002
27,0	0,121	34,2	0,099	43,5	0,077	63,0	0,043	99,0	0,001
27,2	0,120	34,4	0,098	44,0	0,076	64,0	0,041	100,0	0
27,4	0,119	34,6	0,098	44,5	0,075	65,0	0,040		
27,6	0,119	34,8	0,097	45,0	0,074	66,0	0,038		
27,8	0,118	35,0	0,097	45,5	0,073	67,0	0,037		
28,0	0,117	35,2	0,096	46,0	0,072	68,0	0,035		

Tabelle VII.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden P-Mengen in mg der vor-
schriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vor-
schaltung des Filters S 72.

D = Ablesewert an der Trommel.

A = P in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2.0	0.311	5.7	0.228	9.4	0.188	13.1	0.162	16.8	0.142
2.1	0.307	5.8	0.227	9.5	0.187	13.2	0.161	16.9	0.141
2.2	0.304	5.9	0.225	9.6	0.186	13.3	0.160	17.0	0.141
2.3	0.300	6.0	0.224	9.7	0.185	13.4	0.160	17.1	0.140
2.4	0.297	6.1	0.222	9.8	0.185	13.5	0.159	17.2	0.140
2.5	0.293	6.2	0.221	9.9	0.184	13.6	0.159	17.3	0.139
2.6	0.290	6.3	0.220	10.0	0.183	13.7	0.158	17.4	0.139
2.7	0.287	6.4	0.219	10.1	0.182	13.8	0.157	17.5	0.139
2.8	0.284	6.5	0.217	10.2	0.182	13.9	0.157	17.6	0.138
2.9	0.282	6.6	0.216	10.3	0.181	14.0	0.156	12.7	0.138
3.0	0.279	6.7	0.215	10.4	0.180	14.1	0.156	17.8	0.137
3.1	0.276	6.8	0.214	10.5	0.179	14.2	0.155	17.9	0.137
3.2	0.274	6.9	0.213	10.6	0.178	14.3	0.155	18.0	0.136
3.3	0.271	7.0	0.211	10.7	0.178	14.4	0.154	18.1	0.136
3.4	0.269	7.1	0.210	10.8	0.177	14.5	0.154	18.2	0.135
3.5	0.267	7.2	0.209	10.9	0.176	14.6	0.153	18.3	0.135
3.6	0.264	7.3	0.208	11.0	0.176	14.7	0.152	18.4	0.135
3.7	0.262	7.4	0.207	11.1	0.174	14.8	0.152	18.5	0.134
3.8	0.260	7.5	0.206	11.2	0.174	14.9	0.151	18.6	0.134
3.9	0.258	7.6	0.205	11.3	0.173	15.0	0.151	18.7	0.133
4.0	0.256	7.7	0.204	11.4	0.173	15.1	0.150	18.8	0.133
4.1	0.254	7.8	0.203	11.5	0.172	15.2	0.150	18.9	0.132
4.2	0.252	7.9	0.202	11.6	0.171	15.3	0.149	19.0	0.132
4.3	0.250	8.0	0.201	11.7	0.171	15.4	0.149	19.1	0.132
4.4	0.248	8.1	0.200	11.8	0.170	15.5	0.148	19.2	0.131
4.5	0.247	8.2	0.199	11.9	0.169	15.6	0.148	19.3	0.131
4.6	0.245	8.3	0.198	12.0	0.169	15.7	0.147	19.4	0.130
4.7	0.243	8.4	0.197	12.1	0.168	15.8	0.147	19.5	0.130
4.8	0.242	8.5	0.196	12.2	0.167	15.9	0.146	19.6	0.130
4.9	0.240	8.6	0.195	12.3	0.167	16.0	0.146	19.7	0.129
5.0	0.238	8.7	0.194	12.4	0.166	16.1	0.145	19.8	0.129
5.1	0.237	8.8	0.193	12.5	0.165	16.2	0.145	19.9	0.128
5.2	0.235	8.9	0.192	12.6	0.165	16.3	0.144	20.0	0.128
5.3	0.234	9.0	0.192	12.7	0.164	16.4	0.144	20.2	0.127
5.4	0.232	9.1	0.191	12.8	0.163	16.5	0.143	20.4	0.126
5.5	0.231	9.2	0.190	12.9	0.163	16.6	0.143	20.6	0.126
5.6	0.229	9.3	0.189	13.0	0.162	16.7	0.142	20.8	0.125

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21.0	0.124	28.2	0.101	35.4	0.083	46.5	0.061	69.0	0.029
21.2	0.123	28.4	0.100	35.6	0.082	47.0	0.060	70.0	0.028
21.4	0.123	28.6	0.100	35.8	0.082	47.5	0.059	71.0	0.027
21.6	0.122	28.8	0.099	36.0	0.081	48.0	0.058	72.0	0.026
21.8	0.121	29.0	0.098	36.2	0.081	48.5	0.058	73.0	0.025
22.0	0.120	29.2	0.098	36.4	0.080	49.0	0.057	74.0	0.024
22.2	0.120	29.4	0.097	36.6	0.080	49.5	0.056	75.0	0.023
22.4	0.119	29.6	0.097	36.8	0.079	50.0	0.055	76.0	0.022
22.6	0.118	29.8	0.096	37.0	0.079	50.5	0.054	77.0	0.021
22.8	0.118	30.0	0.096	37.2	0.079	51.0	0.053	78.0	0.020
23.0	0.117	30.2	0.095	37.4	0.078	51.5	0.053	79.0	0.019
23.2	0.116	30.4	0.095	37.6	0.078	52.0	0.052	80.0	0.018
23.4	0.115	30.6	0.094	37.8	0.077	52.5	0.051	81.0	0.017
23.6	0.115	30.8	0.094	38.0	0.077	53.0	0.050	82.0	0.016
23.8	0.114	31.0	0.093	38.2	0.076	53.5	0.050	83.0	0.015
24.0	0.113	31.2	0.093	38.4	0.076	54.0	0.049	84.0	0.014
24.2	0.113	31.4	0.092	38.6	0.076	54.5	0.048	85.0	0.013
24.4	0.112	31.6	0.092	38.8	0.075	55.0	0.047	86.0	0.012
24.6	0.111	31.8	0.091	39.0	0.075	55.5	0.047	87.0	0.011
24.8	0.111	32.0	0.091	39.2	0.074	56.0	0.046	88.0	0.010
25.0	0.110	32.2	0.090	39.4	0.074	56.5	0.045	89.0	0.009
25.2	0.110	32.4	0.090	39.6	0.074	57.0	0.045	90.0	0.008
25.4	0.109	32.6	0.089	39.8	0.073	57.5	0.044	91.0	0.007
25.6	0.108	32.8	0.089	40.0	0.073	58.0	0.043	92.0	0.007
25.8	0.108	33.0	0.088	40.5	0.072	58.5	0.043	93.0	0.006
26.0	0.107	33.2	0.088	41.0	0.071	59.0	0.042	94.0	0.005
26.2	0.106	33.4	0.087	41.5	0.070	59.5	0.041	95.0	0.004
26.4	0.106	33.6	0.087	42.0	0.069	60.0	0.041	96.0	0.003
26.6	0.105	33.8	0.086	42.5	0.068	61.0	0.039	97.0	0.002
26.8	0.105	34.0	0.086	43.0	0.067	62.0	0.038	98.0	0.002
27.0	0.104	34.2	0.085	43.5	0.066	63.0	0.037	99.0	0.001
27.2	0.103	34.4	0.085	44.0	0.065	64.0	0.035	100.0	0
27.4	0.103	34.6	0.084	44.5	0.064	65.0	0.034		
27.6	0.102	34.8	0.084	45.0	0.063	66.0	0.033		
27.8	0.102	35.0	0.083	45.5	0.063	67.0	0.032		
28.0	0.101	35.2	0.083	46.0	0.062	68.0	0.031		

den Phosphatlösungen hergestellt und nach den in Tabelle VIII angeführten Methoden auf ihren Phosphorgehalt untersucht. Die gefundenen Werte sind in dieser Tabelle angegeben; ebenso die Fehlerbreite der einzelnen Methoden. Wie man sieht, zeitigt die stufenphotometrische Methode¹⁰ die genauesten Werte.

Tabelle VIII.

Phosphatlösung (KH_2PO_4) 1 ccm = 1 mg P.

Methode	Angewandte P-Menge mg	Gefundene P-Menge mg	%
Woy	20,00	20,16	100,80
Woy	20,00	19,83	99,15
Kleinmann	20,00	19,93	99,65
Kleinmann	20,00	20,05	100,25
Kleinmann	20,00	20,11	100,55
Kleinmann	10,00	10,08	100,80
Uranylphosphat	25,00	25,16	100,64
Uranylphosphat	25,00	25,16	100,64
Uranylphosphat	25,00	25,16	100,64
Dubosq-Kolorimeter	0,5	0,538	107,6
Dubosq-Kolorimeter	0,3	0,315	105,0
Dubosq-Kolorimeter	0,05	0,053	106,0
Stufenphotometer	0,5	0,5	100,00
Stufenphotometer	0,3	0,3	100,00
Stufenphotometer	0,05	0,051	102,00
Stufenphotometer	0,05	0,05	100,00
Stufenphotometer	0,05	0,05	100,00

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur quantitativen stufenphotometrischen Bestimmung des Gesamtphosphors im Wasser beschrieben. Diese Methode ist den bisherigen kolorimetrischen Methoden durch Genauigkeit, schnelle Durchführbarkeit und den Fortfall der Standardlösungen überlegen.

¹⁰ Die nephelometrische P-Bestimmung konnte nicht aufgenommen und in dieser Hinsicht überprüft werden, weil kein Nephelometer zur Verfügung stand

EINE EINFACHE METHODE ZUR FARBBESTIMMUNG, ANGEWENDET AUF FLUORESZENZFARBEN.

Von

ED. HASCHEK und M. HAITINGER.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien, spektroskopische
Abteilung.

(Eingelangt am 1. Dezember 1932.)

Für die Bezeichnung von Farbtönen, die auch in der Mikrochemie von Bedeutung ist, liefert uns die Sprache zunächst nur Typenbezeichnungen: rot, gelb, blau, braun, weiß, grau und schwarz. Eine genauere Unterscheidung ist sprachlich nur möglich durch Hinweise auf allgemeinbekannte farbige Körper, wie es in den Worten erdbeerrot, grasgrün, himmelblau, orange, olive und dergleichen geschieht. Dabei bleibt die sprachliche Bezeichnung immer noch unpräzise, auch dann noch, wenn zur genaueren Spezialisierung einer der beiden Zusätze *licht* oder *dunkel* verwendet wird, da diese ebensowohl Helligkeits- als Sättigungsbezeichnungen beinhalten, also Bezeichnungen größerer oder kleinerer Lichtmenge oder Farbigkeit sind. Es gibt uns aber die Farbenlehre, wenigstens in der Ausgestaltung wie sie auf YOUNG-HELMHOLTZ zurückgeht, zumindest theoretisch die Mittel an die Hand, jede Farbe nach Nuance, Helligkeit und Sättigung zahlenmäßig zu charakterisieren. Nach der YOUNG-HELMHOLTZ'schen Theorie gelingt dies durch die Bestimmung der Anteile, in denen die Grundempfindungen Rot, Grün und Blau an der Gesamtempfindung beteiligt sind. Da wohl kaum vorausgesetzt werden kann, daß den Lesern dieser Zeitschrift diese Theorie vollkommen geläufig ist, sei es gestattet, einen möglichst gedrängten Abriß jener Teile derselben zu geben, die zum Verständnis unserer weiteren Ausführungen notwendig sind.

Wie wohl allgemein bekannt ist, deutet die YOUNG-HELMHOLTZ'sche Theorie jede farbige Lichtempfindung als eine Mischempfindung. Der farbenempfindliche Apparat des Auges, als den man allgemein die Zäpfchen auffaßt, vermag primär nicht so viele verschiedene voneinander unabhängige Empfindungen zu vermitteln, als wir Farbtöne zu empfinden imstande sind. Es werden vielmehr nur drei elementare Empfindungen erweckt, deren gleichzeitiges Erklängen eine Mischempfindung zur Folge hat, eben die Empfindung des individuellen Farbtones. Diese ist abhängig und in ihrem Charakter genau bestimmt durch das Verhältnis, in welchem die drei elementaren Grundempfindungen, die man allgemein als Rot, Grün und Blau bezeichnet, beteiligt sind. Der Weg, wie man bisher zu einer Bestimmung der Anteile der Grundempfindungen kommt, ist allerdings vom Standpunkt einer praktischen Anwendung aus ziemlich kompliziert, und es ist daher begreiflich, daß er, obwohl theoretisch schon längst bekannt, in der Praxis überhaupt nicht verwendet wird.

Es sind uns auch aus der wissenschaftlichen Literatur nur wenige Arbeiten in dieser Hinsicht bekannt. So hat als erster FRANZ EXNER in seiner Publikation „Zur Charakteristik der schönen und häßlichen Farben“¹ und weiters in der mit seinem Bruder S. EXNER verfaßten Arbeit „Die physikalischen Grundlagen der Blütenfärbungen“² für eine größere Zahl von Farben solche Bestimmungen durchgeführt. Weiters hat F. KOHLRAUSCH³ die Farbtöne von ungefähr 80 Farbtäfelchen des OSTWALD'schen Farbenatlasses auf dieselbe Weise analysiert. Endlich möchten wir noch auf die Arbeiten von S. RÖSCH⁴, vor allem auf seine dankenswerte Zusammenstellung über die Farbenlehre, verweisen.

Der Gedankengang aller dieser Untersuchungen ist etwa folgender:

Um einen Farbton durch Zurückführung auf die Grundempfindungen zu analysieren, ist es zunächst notwendig, das Spektrum far-

¹ Wiener Akademieber., 61, IIa, 901 (1902).

² Wiener Akademieber., 69, I, 191 (1910).

³ Die Prüfung von Pigmentfarben und ihre Aussagen im Sinne der HELMHOLTZ'schen Farbentheorie. Mitteil. techn. Versuchsamt Wien, 9, 22 (1921).

⁴ Darstellung der Farbenlehre für die Zwecke des Mineralogen, Fortschr. Mineral-, Kristall- u. Petrographie, 13, 73 (1929).

bigen Lichtes quantitativ auf jenes weißen Lichtes zu beziehen. Es geschieht dies auf Grund folgender Überlegungen: Wir sollen die Helligkeitsverteilung im Spektrum eines farbigen Lichtes mit jener im Spektrum farblosen, also weißen Lichtes vergleichen. Dazu scheint es zunächst notwendig zu sein, daß wir die Helligkeiten der verschiedenen Stellen im Spektrum des farblosen Lichtes untereinander vergleichen. Das ist aber bekanntlich nicht möglich. Wir können es durch keinerlei Maßnahmen dazu bringen, daß uns Lichtmengen als gleich erscheinen, welche wir zwei verschiedenen Stellen im Spektrum entnommen haben. Wohl aber können wir uns für jede Stelle im Spektrum eine Einheit dadurch schaffen, daß wir ein weißes Licht irgendwelcher Helligkeit als Normale und die Helligkeit jedes Teiles (Wellenlänge) in diesem Spektrum als Einheit für alle Messungen wählen, die sich auf Spektralteile gleicher Wellenlänge beziehen. Diese Einheiten, welche alle Helligkeiten bedeuten, sind wohl untereinander nicht vergleichbar, leisten uns aber für diese Messungen und weiteren Überlegungen dieselben Dienste, als wenn sie alle auf ein gemeinsames Helligkeitsmaß zurückgeführt werden könnten. In einer graphischen Darstellung stellt sich uns also die Helligkeitsverteilung im Spektrum weißen Lichtes der Intensität $= 1$, bzw. J durch den Verlauf einer Geraden dar, die im Abstände 1 , bzw. J parallel zur Nulllinie verläuft, auf der wir die einzelnen Wellenlängen verzeichnen. Untersuchen wir die Helligkeitsverteilung im Spektrum eines farbigen Lichtes, so finden wir an den einzelnen Stellen größere oder kleinere Helligkeiten als im Spektrum des Vergleichsweiß. Im Schaubild stellt sich also die Helligkeitsverteilung dar durch eine Kurve über der Nulllinie, die irgendwelche Neigungen, Maxima oder Minima, aufweist.

Empfindungen lassen sich auf gar keine Weise quantitativ bestimmen, nicht wenn es sich um verschiedenartige Empfindungen handelt (Hunger und Schmerz), aber auch nicht bei Empfindungen gleicher Art (Hunger von heute, Hunger von gestern); aber jede Empfindung wird durch irgendeinen Reiz ausgelöst, also häufig durch eine physikalische Ursache, die sich sehr wohl messen läßt. Erfahrungsgemäß stehen nun Reiz und Empfindung in irgendwelcher quantitativen Beziehung zueinander, so daß dem stärkeren Reiz die intensivere Empfindung entspricht. In unserem Spezialfalle ist der Reiz durch die Menge des wirkenden Lichtes gegeben,

das heißt durch seine Intensität, und wir können statt der Messung einer Empfindung eine Messung der sie auslösenden Helligkeit durchführen. Für weißes Licht haben nun KÖNIG und DIETERICI⁵ durch mühselige Versuche die Helligkeiten bestimmt, welche drei miteinander zu mischende Eichlichter aus dem roten, grünen und violetten Teil des Spektrums haben müssen, um nach Farbton und Helligkeit möglichst dieselben Empfindungen auszulösen wie die Lichter beliebiger vorgegebener Stellen im Spektrum. Daraus haben sie rechnerisch zahlenmäßige Angaben abgeleitet, welche für jede der Grundempfindungen einzeln gelten. Sie untereinander in zahlenmäßige Beziehungen zu bringen, war nur möglich unter einer willkürlichen Annahme, die über die verhältnismäßigen Anteile der Grundempfindungen in der Gesamtempfindung Weiß gemacht werden mußte. Physikalisch bedeutet dies die Rückführung der willkürlich gewählten Helligkeitseinheiten auf ein gemeinsames Helligkeitsmaß. Die Annahme, die KÖNIG und DIETERICI machten, besteht darin, daß die Empfindung Weiß entstehe, wenn die Grundempfindungen, jede mit gleicher Stärke, erregt werden. Die schließlichen Resultate von KÖNIG und DIETERICI sind bildmäßig durch Kurven wiedergegeben, welche als die *G r u n d e m p f i n d u n g s k u r v e n* allgemein bekannt sind. Sie bilden die Basis für die zahlenmäßige Bestimmung der Farbempfindungen; in der folgenden Fig. 1 sind sie in der Form, die ihnen F. EXNER⁶ schließlich gegeben hat, dargestellt, wobei R, B, G den Verlauf der Grundempfindungskurven über das Spektrum darstellen.

Jede der KÖNIG'schen Grundempfindungskurven umschließt mit der Abszissenachse eine bestimmte Fläche; die Größe dieser Flächen gibt die Gesamterregung der betreffenden Grundempfindung bei gleichzeitiger Einwirkung aller Spektralfarben weißen Lichtes an. Diese Flächen sind entsprechend der KÖNIG'schen Voraussetzung einander gleich, da die KÖNIG'schen Kurven für weißes Licht gelten. Verändert sich nun infolge selektiver Absorption oder selektiver Emission in einem Spektrum die Helligkeitsverteilung gegenüber jener im Spektrum des Weiß, so werden auch die Erregungen jeder der Grundempfindungen an allen Stellen im Spek-

⁵ Gesammelte Abhandlungen. A. BARTH, 1903.

⁶ Zur Kenntnis der Grundempfindungen im HELMHOLTZ'schen Farbensystem. Wiener Akad. Ber., 1, IIa, 129 (1920).

trum verändert, und zwar für jede Spektralstelle in demselben Verhältnis, in dem hier die subjektive Helligkeit größer oder kleiner ist als im Spektrum des Weiß. Damit verändert sich aber auch der gesamte Verlauf der Kurven, welche für dieses farbige Licht die Erregungen der Grundempfindungen bedeuten. An jeder Spektralstelle, also für jede Wellenlänge, sind die Ordinaten dieser

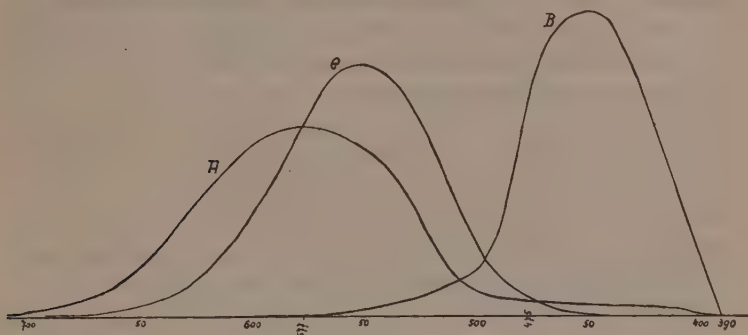


Fig. 1.

Kurven gegenüber den KÖNIG'schen Grundempfindungskurven (für weißes Licht) in demselben Verhältnis größer oder kleiner, wie an dieser Stelle im Spektrum des farbigen Lichtes die Helligkeit größer oder kleiner ist als für das Bezugsweiß. Damit ändern sich die Flächen, welche die deformierten Grundempfindungskurven mit der Abszissenachse einschließen; sie können daher auch nicht mehr untereinander gleich sein, sie stehen nicht mehr im Verhältnis 1 : 1 : 1, sondern in einem anderen Verhältnis. Gerade durch das Verhältnis der Erregungen der Grundempfindungen ist aber nach den Grundannahmen der Theorie die Farbe bestimmt.

Man pflegt in der YOUNG-HELMHOLTZ'schen Farbenlehre eine Art Koordinatentransformation durchzuführen, insofern als man von den drei primären Bestimmungsstücken, den Grundempfindungen Rot, Grün und Blau, auf neue Bestimmungsstücke, Farbton, Sättigung und Helligkeit, übergeht. Um diese Transformation durchzuführen, greift man auf die NEWTON'sche Darstellung von Mischfarben zurück, welche auf den Prinzipien einer Schwerpunktsberechnung beruht. Man denkt sich in den Ecken eines masselosen,

gleichseitigen Dreieckes bestimmter Seitenlänge (s) Massen (m) angebracht, deren Größen so gewählt werden, daß das Verhältnis der drei Massen m_1, m_2, m_3 gleich ist dem Verhältnis der Grundempfindungserregungen Rot, Grün und Blau, also

$$m_1 : m_2 : m_3 = R : G : B$$

Denken wir uns die Abszissenachse in die eine Dreieckseite verlegt, den Koordinatenursprung in einen Eckpunkt, so ergeben sich als Koordinaten der Eckpunkte des Dreieckes, das ist der Orte der Massen m_1, m_2, m_3 , die Werte

$$\begin{array}{lll} x_1 = 0 & x_2 = \frac{s}{2} & x_3 = s \\ y_1 = 0 & y_2 = \frac{s}{2} \sqrt{3} & y_3 = 0 \end{array}$$

Die Koordinaten des Schwerpunktes eines solchen Gebildes lassen sich nach folgenden allgemeinen Formeln berechnen:

$$\begin{aligned} x &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3}{m_1 + m_2 + m_3} \\ y &= \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2 + m_3 y_3}{m_1 + m_2 + m_3} \end{aligned}$$

In unserem Fall ergibt sich für beliebige Werte von m_1, m_2, m_3

$$\begin{aligned} x &= \frac{m_1 0 + m_2 \frac{s}{2} + m_3 s}{m_1 + m_2 + m_3} = s \frac{\frac{m_2}{2} + m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \\ y &= \frac{m_1 0 + m_2 \frac{s}{2} \sqrt{3} + m_3 0}{m_1 + m_2 + m_3} = \frac{s}{2} \sqrt{3} \frac{m_2}{m_1 + m_2 + m_3} \end{aligned} \quad 1.)$$

Daraus wird für das Weiß, für das nach den KÖNIG'schen Annahmen $m_1 = m_2 = m_3$ zu setzen wäre,

$$\begin{aligned} x_w &= \frac{s}{2} \\ y_w &= \frac{s}{2} \sqrt{3} \end{aligned}$$

Diese Koordinaten für das farblose Weiß sind gleichzeitig die Koordinaten des Durchschnittspunktes der Höhen- und der Seitensymmetralen, des sogenannten geometrischen Schwerpunktes des

gleichseitigen Dreieckes. Ist das Verhältniß $m_1 : m_2 : m_3$ ein beliebiges, so erhalten wir nach Formel 1 irgendeinen Punkt in der Fläche des Dreieckes, der dem betreffenden Farbton entspricht. Würde die Empfindung einer Farbe durch die Erregung nur zweier Grundempfindungen zustande kommen und die dritte vollkommen ausgeschaltet bleiben, so würde, wie leicht einzusehen ist, der dieser Farbe entsprechende Punkt auf der entsprechenden Dreieckseite zu liegen kommen.

Wie man sieht, lassen sich in einer solchen Darstellung die Helligkeiten in keiner Weise definieren. Erfahrungsgemäß haben aber die Helligkeiten auf den Farbton nur sehr geringen Einfluß; erst bei extrem großen Helligkeiten macht man die Beobachtung eines deutlichen Weißlicherwerdens aller Farbtöne, wobei nur bezüglich des Rot die Ausnahme besteht, daß es auch bei der größten Helligkeit nicht gegen Weiß, sondern gegen Gelb zieht. Wegen der weitgehenden Unabhängigkeit des Farbtönen von der Helligkeit hat man ziemlich allgemein auf eine zahlenmäßige Festlegung dieses Begriffes im Rahmen der Farbentheorie verzichtet. Eine solche wäre aber natürlich möglich; es müßte dazu nur eine Einigung in der Hinsicht getroffen werden, daß bestimmte Zahlenwerte für die Ordinaten der KÖNIG'schen Grundempfindungskurven einem farblosen Lichte ganz bestimmter Helligkeit zugeordnet würden, da die Photometrie für weißes Licht ohne weiteres möglich ist. Es würden dann für ein Weiß anderer Helligkeit Ordinatenwerte der KÖNIG'schen Kurven zu wählen sein, die im Verhältniß der Weißhelligkeit vergrößert oder verkleinert wären. Dadurch würde das Verhältniß der von den Grundempfindungskurven mit der Abszissenachse umschlossenen Flächen selbstverständlich unverändert bleiben. Bei der praktischen Durchmessung der Spektren verschiedener Farben müßten also alle Angaben auf weißes Licht einer bestimmten, stets gleichbleibenden Helligkeit bezogen werden. Man könnte dann auf diese Weise relative Helligkeitsbestimmungen ausführen. Es wäre also etwa Farbe einer bestimmten Helligkeit zu definieren durch die Angabe der Grundempfindungswerte R, G, B , die gleiche Farbe bei n -facher Helligkeit durch die Werte nR, nG, nB .

Wenn wir irgendwelche farbigen Lichter miteinander vermischen, so ist uns die Farbe jedes derselben in irgendeiner Weise durch

bestimmte Erregungswerte der Grundempfindungen gegeben, also etwa eine Farbe F_1 durch die Werte R_1, G_1, B_1 , eine Farbe F_2 durch R_2, G_2, B_2 . Es seien nun entsprechend den eben gegebenen Überlegungen beide Farben auf dasselbe Weiß bezogen, so daß durch die Absolutwerte der Grundempfindungen die Helligkeit definiert ist, dann können wir sagen, daß bei einer additiven Mischung dieser Farben die Grundempfindungen erregt werden in den Beträgen $R_1 + R_2, G_1 + G_2$ und $B_1 + B_2$. Wir kommen aus diesen Beträgen zu denselben Koordinaten im Farbdreieck wie bei der Schwerpunktsüberlegung, wonach wir in dem der Farbe F_1 entsprechenden Punkt (x_1, y_1) eine Masse $m_1 = R_1 + G_1 + B_1$ anbringen und in dem der Farbe F_2 entsprechenden Punkte (x_2, y_2) die Masse $m_2 = R_2 + G_2 + B_2$.

In unserem Grundempfindungsdreieck ist der Weißpunkt ein ausgezeichneter Punkt, ebenso sind es im gewissen Sinne auch alle Punkte des Umfanges, da sie, wie gleich gezeigt wird, den Farborten der denkbar gesättigsten Farbtöne entsprechen. Denken wir nun den Farbort einer Farbe F_i im Farbdreieck durch einen Punkt (x_i, y_i) innerhalb der Fläche gegeben, so können wir durch diesen Punkt vom Weißpunkt aus eine gerade Linie bis zur Dreieckseite ziehen. Wir können nun den Punkt (x_i, y_i) als den Schwerpunkt auffassen, einer im Weißpunkt angebrachten Masse m_0 und einer auf der Dreieckseite befindlichen m_s und bekommen durch sinngemäße Anwendung der früher gegebenen allgemeinen Formel das Verhältnis der Massen zu $m_s : m_0$, das für jeden Punkt unserer Geraden eindeutig bestimmt ist. Jeder Punkt dieser Geraden entspricht einer anderen Farbe desselben Farbtones. Diese Farben unterscheiden sich voneinander nur durch den Grad ihrer Farbigkeit oder, wie man zu sagen pflegt, der Sättigung. Durch jede Gerade, die vom Weißpunkt zur Dreieckseite zieht, ist also eine Folge von nuancegleichen Farben definiert. Die Sättigung erscheint um so größer, je näher wir zur Dreieckseite gelangen, welcher das Maximum der Sättigung, die höchste denkbare Farbigkeit, entspricht. Bilden wir nun das Verhältnis zwischen dem Abstand eines beliebigen Punktes in der Dreiecksfläche vom Weißpunkt zur Länge der Geraden, die vom Weißpunkt durch ihn zur Dreieckseite führt, so können wir dieses Verhältnis, das zwischen den Grenzen Null und Eins variiert, als zahlenmäßige

Angabe für die Sättigung verwenden. Wie man leicht einsieht, liegt der geometrische Ort aller Farben gleichen Sättigungswertes auf dem Umfange eines Dreieckes, dessen Seiten parallel zu jenen des Grundempfindungsdreieckes liegen.

Zu dem gleichen Zahlenwerte für die Sättigung kann man auch auf folgende Weise gelangen: Kennen wir für den gewählten Punkt die Erregungsstärken der Grundempfindungen Rot, Grün und Blau, so ist sicher einer dieser Werte der kleinste. Denken wir uns nun die beiden anderen, also größeren Werte zerlegt in zwei Teile, einen, der dem Wert der schwächsten Grundempfindungserregung entspricht, und einen Restteil, so können wir die gesamte Erregung auch auffassen als eine Erregung von Weiß und eine farbige Erregung, deren Stärke der Summe dieser Reste entspricht und deren Farbort, da sie bloß durch zwei Grundempfindungen erregt ist, sich auf der Dreieckseite befindet. Fassen wir die Sättigung nach F. EXNER auf als das Verhältnis der rein farbigen Erregung zur Gesamterregung, so kommen wir zu demselben zahlenmäßigen Wert, wie er oben aus der geometrischen Darstellung folgte.

Gemäß allen diesen Überlegungen kann man auch für jede Wellenlänge des Spektrums die Ordinaten der KÖNIG'schen Grundempfindungskurven in die obigen Formeln einsetzen und bekommt so eine Folge von Punkten, welche die Farborte der Spektralfarben im Grundempfindungsdreieck gibt. Man bezeichnet häufig die Kurve, die dadurch definiert ist, als *Spektralkurve* im Farbdreieck. Sie beginnt an einem Punkte in der Nähe der Ecke, die der Grundempfindung Rot zugeordnet ist, verläuft zunächst in der Dreieckseite gegen die Ecke, der die Grundempfindung Grün entspricht, tritt aber bald in das Innere ein und biegt in ziemlich scharfer Krümmung in einen Verlauf, der fast parallel der Dreieckseite geht, die von der Grünecke zur Blauecke zieht, um mit einer leichten Krümmung in der dritten Dreieckseite zu enden. (Vergl. Farbdreieck, Fig. 2.)⁷

⁷ Es muß hier ausdrücklich betont werden, daß die ursprünglichen Zahlen von KÖNIG und DIETERICI von verschiedenen Forschern auf Grund mannigfacher Überlegungen Abänderungen erfahren haben und daß der Verlauf der Spektralkurve, je nach den speziellen Zahlenwerten, die man ihrer Berechnung zugrunde legt, variiert. Alle diese Änderungen an den ursprünglichen KÖNIG'schen Werten

der Spektralkurve liegen jene Farbtöne, die durch Mischung des äußersten spektralen Rot mit dem äußersten spektralen Violett erzeugt werden können, die sogenannten Purpurfarben.

Wie bereits oben gesagt, definiert uns eine jede Gerade, die vom Weißpunkt ausgeht und die Spektralkurve oder die Purpurgerade (d. i. die gerade Verbindungslinie der Enden der Spektralkurve) trifft, eine Sättigungsreihe von Farbtönen. Verlängern wir eine solche Gerade über den Weißpunkt hinaus, so können wir uns in jedem Punkt dieser Geraden eine beliebige Masse als Maß einer Erregungsstärke dieser Farbe befestigt denken. Es ist leicht einzusehen, daß wir für jeden Punkt der Fortsetzung dieser Geraden über den Weißpunkt hinaus nach den angegebenen Formeln eine zweite Masse als Maß einer Erregungsstärke eines dieser Farbtöne berechnen können, so daß der gemeinsame Schwerpunkt dieser beiden Massen wieder in den Weißpunkt fällt, d. h. also, wir können jedem Sättigungswerte eines Farbtönen auf der einen Seite vom Weißpunkt einen beliebigen Punkt in der Fortsetzung der Geraden durch Wahl einer entsprechenden Erregungsstärke so zuordnen, daß als Gesamtempfindung farbloses Weiß entsteht. Solche Farbtöne, welche bei entsprechender Wahl des Mengenverhältnisses additiv Weiß ergeben, nennt man komplementäre Farben.

Zur Charakterisierung einer bestimmten gegebenen Farbe, die durch einen Punkt im Farbendreieck aus den Verhältnissen der erregten Grundempfindungsanteile gegeben ist, können wir nun die Angabe der Sättigung wählen und dazu den sattesten, real möglichen Farbton; wenn er einer Spektralfarbe entspricht, ist er durch die Angabe ihrer Wellenlänge definiert, entspricht er einem Purpurfarbton, so charakterisieren wir ihn durch die Angabe der komplementären Wellenlänge. Es wird dabei zur Unterscheidung, wenn die Spektralfarbe selbst gemeint ist, die Wellenlängenangabe wie gewöhnlich in $m\mu$ gemacht, wenn aber ein Purpurfarbton definiert werden soll, die Wellenlängenzahl des komplementären spektralen Farbtönen in Klammern gegeben. Es

hervorrufen, die einer noch höheren Stufe der Sättigung als jener der Spektralfarben entsprechen. Man erzielt sie, wenn man das Auge zunächst mit der komplementären Farbe ermüdet und dann auf die betreffende Spektralfarbe blickt.

bedeutet also $508\text{ m}\mu$ reines Grün, ($508\text{ m}\mu$) den Purpurton, zu dem $508\text{ m}\mu$ komplementär ist.

Das Vorstehende gibt in möglichst gedrängter Form die theoretischen Grundlagen für die zahlenmäßige Charakterisierung einer Farbe nach Farbton und Sättigung auf Grund der YOUNG-HELMHOLTZ'schen Theorie. Wir verweisen Leser, welche sich genauer informieren wollen, auf FRANZ EXNER's Buch „Die physikalischen Grundlagen der Naturwissenschaften“, Deuticke, Wien 1919, Vorlesung 82—85, weiters auf die bereits zitierte Arbeit von RÖSCH und dann auch auf die Zusammenfassung von E. SCHRÖDINGER in Müller-Pouillet's „Handbuch der Physik“.

Die praktische Durchführung erfordert zunächst die Durchmessung des Spektrums des farbigen Lichtes. Dies ist leicht, wenn die Helligkeit genügt: sie wird zur Unmöglichkeit bei schwachen Intensitäten, so z. B. in einem Falle, der für die Praxis immer größere Bedeutung gewinnt, nämlich, daß es sich um die Bestimmung einer Fluoreszenzfarbe handelt. Auch in dem einfachen Falle der Analyse einer Körperfarbe ist die Aufgabe nur dann durchführbar, wenn genügend kräftige Lichtquellen zur Beleuchtung des betreffenden farbigen Körpers zur Verfügung stehen. Es muß ja ein Bild desselben auf den einen Spalt des Spektrophotometers, das Bild des weißen Körpers, der als Bezugsweiß dient, auf den anderen Spalt entworfen werden. Da die subjektive Helligkeit an den Enden des Spektrums, im Rot und namentlich im Violett, recht gering ist, so kann zur Beleuchtung des farbigen Körpers praktisch nur konzentriertes Sonnen- oder Bogenlicht verwendet werden, um auch an diesen Stellen noch genügende Helligkeit zu erlangen. Auf Grund der spektrophotometrischen Durchmessung sind dann nacheinander die Spektralkurven zu zeichnen, die Durchrechnungen der Grundempfindungskurven zu machen, diese graphisch darzustellen und ihre Flächen zu bestimmen, ehe an die eigentliche Berechnung geschritten werden kann. Es ist daher begreiflich, daß infolge des immerhin beträchtlichen Arbeits- und Zeitaufwandes für die Praxis die Charakterisierung von Farben auf Grund der Theorie keinerlei Bedeutung gewonnen hat und daß es im wesentlichen bei den wenigen oben zitierten Versuchen geblieben ist. Es besteht aber ein sehr großes Bedürfnis danach, Farbtöne genau zu charakterisieren. Der beste Beweis

hierfür ist die rasche Aufnahme und weite Verbreitung des OSTWALD'schen Farbenatlases, der in seinen Täfelchen schließlich nichts anderes bringt als Vergleichsobjekte bestimmter Farbtöne mit abgestuften Sättigungen.

Aus einem praktischen Bedürfnis heraus, für welches der OSTWALD'sche Atlas versagt, resp. seine Anwendung viel zu kompliziert ist, hat vor einiger Zeit der eine von uns⁹ einen Weg einzuschlagen versucht, der in seinem Prinzip schließlich auf folgende Überlegung zurückführt.

Es besteht im allgemeinen keine Schwierigkeit, irgendein farbiges Objekt unter Verwendung von farbigen Filtern, etwa Rot-Grün-Blau-Filtern, gegen ein weißes Objekt, also z. B. gegen eine Barytweißplatte, zu photometrieren. Sorgt man dabei für Konstanzhaltung der Lichtquelle, welche das Weiß beleuchtet, so ergibt uns der photometrische Vergleich nicht nur für jeden einzelnen Fall gültige, verhältnismäßige Anteile an rotem, grünem und blauem Licht, sondern die hierfür gewonnenen Zahlenwerte bleiben auch für verschiedene farbige Objekte untereinander vergleichbar. Wir können nun in formaler Analogie zu den oben gegebenen Überlegungen der Farbentheorie die Mengen der vom farbigen Körper dem Auge zugesandten roten, grünen und blauen Lichter an die Stelle der Erregungen der Grundempfindungen setzen, resp. in ein „Farbendreieck“ einzeichnen, ganz wie wir es für die farbigen Empfindungen gemacht haben. Es sei dieses Dreieck im folgenden als *Filterdreieck* bezeichnet, und es ist in der zitierten Arbeit gezeigt, daß man mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit verschiedene Farben, die sich durch die Sprache nur sehr schwer charakterisieren lassen, durch Angabe von Koordinaten in der Fläche des Filterdreieckes unterscheiden und präzisieren kann. Dabei ergaben die beim Photometrieren gewonnenen Zahlenwerte nicht nur die Koordinaten des Punktes, also eine Spezialisierung der Farbe nach Nuance und Sättigung, sondern durch ihre Summe auch eine Möglichkeit für die Abschätzung der Helligkeit. Für diese Messungen erwies sich als ganz besonders bequemes Instrument das Stufenphotometer der Firma C. Zeiß, Jena, an dem eine kleine Hilfsapparatur zur kon-

⁹ M. HAITINGER, Versuch einer quantitativen Bestimmung der Farbe und Intensität von Fluoreszenzerscheinungen, Mikrochemie, IX, 441 (1931).

stanten Beleuchtung der Barytweißplatte angebracht war. Dieser Weg zur Präzisierung von Farbtönen ist gangbar, birgt aber die subjektive Gefahr der Möglichkeit einer Verwechslung des Filterdreieckes mit dem Farbdreieck und die objektive Gefahr in sich, daß Beobachtungen nach dieser Methode, die mit verschiedenen Apparaten etwa angestellt werden, wegen Ungleichmäßigkeit der verwendeten Filter zu ungleichmäßigen Resultaten führen. Diese Gefahr wird aber behoben, wenn es gelingt, die unmittelbaren Messungsergebnisse des Photometrierens so auszuwerten, daß sie schließlich wieder auf das farbentheoretische Dreieck, also auf das Grundempfindungsdreieck, bezogen werden können.

Im folgenden soll der Weg dargelegt werden, der auf Grund von solchen photometrischen Messungen praktisch genügend genaue Angaben zu machen gestattet über Farbton, Sättigung und Helligkeit, die auf das Grundempfindungsdreieck bezogen sind.

Bei der Beschreibung des Filterdreieckes haben wir erwähnt, daß die Photometrierung unter Verwendung dreier Filter, Rot, Grün und Blau, geschieht. Bestimmen wir nun für jedes dieser Filter spektrometrisch die Durchlässigkeitskurve, so können wir entsprechend den referierten Überlegungen auch die Farbe des Filters nach Nuance und Sättigung bestimmen. Wir gehen dazu so vor, daß wir die Ordinaten der Durchlässigkeitskurve für jede Wellenlänge mit den entsprechenden Ordinaten der KÖNIG'schen Grundempfindungskurven multiplizieren und so die neuen, der Farbe des Filters entsprechenden Grundempfindungskurven konstruieren. Die von ihnen umschlossenen Flächen stellen wieder die Anteile dar, mit denen bei Beleuchtung des Auges durch Licht, welches das Filter passiert hat, die Grundempfindungen erregt werden. Wir können diese Werte also benutzen, um im KÖNIG'schen Farbdreieck die Spektralfarbe zu bestimmen, der die Filterfarbe entspricht. Diese Bestimmungen, die natürlich für die im einzelnen Falle verwendeten Filter zunächst gemacht werden und, wenn man etwa Verdacht auf eine Veränderlichkeit der Filter hat, von Zeit zu Zeit wiederholt werden müssen, bilden die Basis für alles Weitere. Die Ergebnisse der Messungen an unseren Filtern sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, wobei unter λ die

Wellenlänge im Spektrum gegeben ist, R, G, B die relativen Erregungen der Grundempfindungen und σ die Sättigung bedeutet.

Tabelle I.

	$m\mu$	R	G	B	σ
L_1	613	63,80	28,00	0,05	0,999
L_2	532	58,80	100,00	7,00	0,845
L_3	455	5,50	1,00	135,70	0,984

Die unmittelbaren photometrischen Messungen irgendeiner Farbe unter Verwendung dieser Filter ergeben einen Anteil A roten, B grünen und C blauen Lichtes, wobei A, B, und C relative Helligkeiten gegenüber jenen Mengen sind, die vom Weiß in das Photometer reflektiert werden. Jedes dieser drei Lichter erregt alle drei Grundempfindungen, und zwar in den verhältnismäßigen Anteilen, wie sie in der obigen Tabelle gegeben sind. Multiplizieren wir also die für L_1 gegebenen Zahlen mit dem Wert A, die für L_2 gegebenen mit dem Wert B und die für L_3 gegebenen mit dem Wert C, so erhalten wir die neun neuen Werte der Tabelle II, welche uns die Erregungen der Grundempfindungen Rot, Grün und Blau für jedes der Filter ergeben.

Tabelle II.

	R	G	B
L_1	63,80 A	28,00 A	0,05 A
L_2	58,80 B	100,00 B	7,00 B
L_3	5,50 C	1,00 C	135,70 C
	r	g	b

Addieren wir nun die drei so gewonnenen Erregungen für jede Grundempfindung, so erhalten wir in r, g, b für jede derselben die gesamte Erregung, die durch das farbige Licht hervorgerufen wird, und damit jene Werte, die wir zur Ermittlung des Punktes im Grundempfindungsdreieck benötigen. Wir bestimmen also Farbton und Sättigung in derselben Weise zahlenmäßig oder in der graphischen Darstellung, wie durch eine spektrophotometrische Durchmessung des farbigen Lichtes. Wenn auch die so erhaltenen Resultate theoretisch vielleicht nicht vollkommen einwandfrei sind, so

lassen sie sich dagegen rasch gewinnen, auch für schwache farbige Lichter erzielen und erfordern bei weitaus genügender praktischer Genauigkeit nicht jene komplizierte Apparatur, die eine spektrophotometrische Beobachtung erfordert, die bei geringen Intensitäten, also etwa farbigen Fluoreszenzlichtern, vollkommen unmöglich wird: und gerade die Notwendigkeit einer Bestimmung der Farbtöne fluoreszierender Substanzen war der Anstoß für das Aufsuchen dieser Methode.

Die Farben der L-Filter stimmen nahezu mit den Spektralfarben überein, denen ihr Farbton entspricht. Wie ein Blick auf das Farbdreieck (Fig. 2) zeigt, lassen sich durch Vermischung ihrer Farbtöne alle Farben darstellen, die innerhalb des Dreieckes $L_1 L_2 L_3$, des Filterdreieckes, liegen. Die Seite $L_1 L_2$ schmiegt sich so nahe der Spektralkurve an, daß sich in der Praxis kaum Farben von Körpern werden finden lassen, deren Sättigung eine so große wäre, daß ihre Farborte außer dieser Linie lägen. Anders ist es mit den grünen und blauen Farbtönen, die innerhalb des Farbgebietes liegen, das durch die Spektralkurve und die Gerade $L_2 L_3$ eingeschlossen wird. Da mögen sich öfter Farben größerer Sättigung finden, als sie ein Mischton aus L_2 und L_3 aufweisen kann. Wenigstens liegt eine größere Zahl der Farbtöne von Fluoreszenzfarben, wie die spätere Tabelle zeigt, so nahe an dieser Linie, daß man leicht auf den Gedanken kommen kann, es wäre der durch L_2 und L_3 zur Verfügung stehende Sättigungsbereich ein zu enger. Dieselbe Bemerkung gilt auch für die Purpurtöne; hier ließe sich allerdings eine gewisse Abhilfe auf folgende Weise schaffen. Dem Stufenphotometer wird außer den L-Filtern ein Satz K-Filter beigegeben, unter denen das Rotfilter K_1 einen Farbton gibt, der der Wellenlänge $\lambda = 630 \text{ m}\mu$ und der Sättigung $\sigma = 1$ mit den relativen Anteilen der Grundempfindungen $R = 44,5$, $G = 12,3$, $B = 0$ entspricht. Wählt man als Rotfilter statt L_1 das Filter K_1 , so rückt die Verbindungslinie $K_1 L_3$ so nahe an die theoretische Sättigungsgrenze der Purpurtöne heran, daß sich in der Praxis wohl kaum einmal eine Schwierigkeit ergeben wird. Wollte man in analoger Weise den Versuch machen, auch das Filter L_2 durch ein anderes zu ersetzen, so würde wohl die erreichbare Sättigungsgrenze der grünen und blauen Mischöne etwas näher an jene der Spektralfarben herantreten, aber dafür jene der gelbgrünen und gelben

Farbtöne bedeutend heruntersetzt. Berücksichtigt man aber, daß besonders im Gebiete der hohen Sättigungen das Auge ein sehr geringes Unterscheidungsvermögen besitzt, so dürfte wohl für die meisten praktischen Fälle die Filterkombination $L_1 L_2 L_3$ genügen, und man wird nur selten genötigt sein, das Filter K_1 heranzuziehen.

Es kann natürlich, wie bereits oben gesagt, gelegentlich vorkommen, daß keine Mischung der farbigen Lichter, welche durch die drei L-Filter hindurchgehen, den vorgegebenen Farbton, wenigstens was die Sättigung anlangt, genau wiedergibt, daß also der wahre Farbpunkt außerhalb des Dreiecks $L_1 L_2 L_3$, aber natürlich noch innerhalb der Spektralkurve, fällt. In solchen Fällen können wir von einem kleinen Kunstgriff Gebrauch machen. Handelt es sich um eine gelbgrüne Farbe sehr hoher Sättigung, dann ersetzen wir im Meßinstrument das blaue Filter L_3 durch das gelbgrüne Filter K_3 , dessen Farbe durch die Grundempfindungsanteile $R = 84,1$, $G = 97,5$ und $B = 1,0$, und im Spektrum der Wellenlänge $\lambda = 570 \text{ m}\mu$ entspricht. Die Sättigung der Filterfarbe ist $\sigma_{K_3} = 0,952$, jene der Spektralfarbe $\sigma = 0,989$. Wir bestimmen dann unter der Verwendung der Filter $L_1 K_3 L_2$ den Farbort der vorgegebenen Farbe. Solche Fälle werden, wie schon oben erwähnt, sehr selten vorkommen. Häufiger kann es sein, daß bei grünen bis blauen Farben die Mischung der durch das Filter gehenden Lichter zur sättigungsgleichen Reproduktion der Farbe nicht genügt. Es muß sich dann unter Verwendung des Filters L_1 ein Photometerwert ergeben, der gleich, oder nahezu gleich Null ist, das heißt, der Farbort muß auf der Dreieckseite $L_2 L_3$ oder wenigstens sehr nahe von dieser liegen. Ersetzen wir nun das Filter L_2 durch das blau-grüne Filter K_5 , so erweitern wir dadurch wieder unseren Meßbereich. Die Farbe, welche das Filter K_5 passiert, entspricht jener der Spektralfarbe $495 \text{ m}\mu$ und den Grundempfindungsanteilen $R = 10,6$, $G = 26,8$, $B = 28,8$. Da gegenüber der Sättigung des spektralen Lichtes $\sigma_{495} 0,518$ jene des Filterlichtes $\sigma_{K_5} = 0,454$ beträgt, dürfen wir hier nicht die Grundempfindungsanteile verwenden, welche den Ordinaten der Königschen Kurven an dieser Stelle entsprechen, sondern die Werte $R = 13,8$, $G = 30,0$, $B = 32,0$, die sich für den Farbort von K_5 mit den Koordinaten $x = 62,0$, $y = 34,1$ errechnen. Die Verwendung des Dreiecks $L_2 K_5 L_3$ ermög-

licht, alle Farborte zu bestimmen, die innerhalb seiner Fläche liegen. Analog können wir durch Wahl entsprechender Filter Dreiecke gewinnen, die es gestatten, uns jedem Teil der Spektralkurve anzunähern, so daß die im obigen skizzierte Methode die Möglichkeit bietet, die ganze von der Spektralkurve und der Purpurlinie umgrenzte Fläche zu umfassen. Es wird aber, wie bereits gesagt, nur selten notwendig sein, eine solche Erweiterung vorzunehmen, und man wird mit dem Dreieck $L_1 L_2 L_3$ zumeist sein Auslangen finden.

Bezüglich der Genauigkeit bei dieser Methode muß noch auf einen Punkt hingewiesen werden. Wiederholt man die photometrische Bestimmung mehrere Male, resp. wird sie von verschiedenen Beobachtern unabhängig voneinander gemacht, so ergeben sich naturgemäß Differenzen. Wie man aus der Tabelle VI, die aus Messungen verschiedener Beobachter an gleichen Präparaten gewonnen ist, ersehen kann, schwanken die Differenzen in der Wellenlängenangabe um zirka $1 m\mu$. Es darf dabei aber folgendes nicht übersehen werden: das Auge vermag nur eine beschränkte Zahl von Farbtönen im Spektrum wahrzunehmen, wobei die Breite des Wellenlängenbereiches gleichmäßiger Färbung sehr von der Wellenlänge abhängig ist. Diese sogenannte Nuancenempfindlichkeit des Auges im Spektrum ist von verschiedenen Beobachtern (vgl. RÖSCH, l. c.) untersucht worden. Es ergibt sich daraus, daß in den Gebieten größter Nuancenempfindlichkeit erst einem Wellenlängenunterschiede von ungefähr $4 m\mu$ ein beobachtbarer Farbtonunterschied entspricht. Man darf natürlich nicht erwarten, auf Grund irgendwelcher Messungen Farbtonunterschiede genauer festlegen zu können, als es der Empfindlichkeit der Farbtonunterscheidung entspricht.

Man könnte der Meinung sein, daß ein größerer Fehler in der Bestimmung der Sättigung dadurch unterlaufen könnte, daß wir oben für die Farbtöne der drei Filter Spektralfarben eingesetzt haben. Errechnet man aber die Sättigung der Filterfarben und vergleicht sie mit jenen der zugehörigen Spektralfarben, so ergeben sich die Werte der folgenden Tabelle

Tabelle III.

$\sigma L_1 = 0,999$	$\sigma L_2 = 0,845$	$\sigma L_3 = 0,983$	$\sigma K_1 = 1,00$
$\sigma \lambda_{613} = 1,000$	$\sigma \lambda_{532} = 0,859$	$\sigma \lambda_{435} = 0,989$	$\sigma \lambda_{530} = 1,00$

Wie man sieht, sind die Differenzen für L_1 , L_3 und K_1 vollständig zu vernachlässigen, für L_2 ist sie so klein, daß sie praktisch nicht in Frage kommt. Wir befürchten nicht, daß durch diese Ungenauigkeit ein systematischer Fehler in der Bestimmung der Farbtöne entstehen könnte, der die unvermeidlichen Beobachtungsfehler erreichen, geschweige denn überschreiten würde. Wir können also tatsächlich aus den photometrischen Ablesungen unter Benützung der drei Filter quantitative Angaben für Farbton und Sättigung gewinnen, aber zunächst wenigstens noch keinerlei Aussagen über die Helligkeit machen.

Wie bereits erwähnt, sind die Farbtöne innerhalb sehr weiter Grenzen von der Helligkeit unabhängig und man verzichtet daher im allgemeinen bei der Charakterisierung einer bestimmten Farbe auf die Angabe der Helligkeit. In dem praktischen Falle, der uns vorgelegen ist, nämlich die Fluoreszenzfarbe zu definieren, spielt aber auch die Helligkeit eine bedeutende Rolle, und es ist daher notwendig, einen Weg zu suchen, der auch dieses dritte Bestimmungsstück wenigstens in einem relativen Maße zu erfassen gestattet. Der Weg hierzu ergibt sich auf Grund folgender Überlegungen. Die Werte der KÖNIG'schen Kurven sind unter der willkürlichen Voraussetzung gewonnen, die Empfindung Weiß entstehe durch untereinander gleiche Erregungen der Grundempfindungen Rot, Grün, Blau. Es ist das Verdienst F. EXNER's, als erster für sein Auge das tatsächliche Verhältnis der Grundempfindungsreizungen in der Empfindung Weiß bestimmt zu haben. Sicherlich sind seine Angaben rein individuell. Wir wollen uns aber im folgenden trotzdem auf seine Werte $R : G : B = 1 : 0,756 : 0,024$ beziehen, um auf diese Weise das Verdienst F. EXNER's zu ehren. Es ist übrigens recht gleichgültig, ob man diese oder andere individuelle Werte verwendet. Es wird kaum einmal der Fall vorkommen, daß auf Grund dieser Daten errechnete Helligkeitsverhältnisse der direkten Beobachtung als unwahrscheinlich erscheinen. Das ist dann natürlich darauf zurückzuführen, daß für diesen Beobachter wesentlich andere Verhältniszahlen der Grundempfindungen in der Empfindung Weiß gelten als für F. EXNER. Es wird das aber wohl in der Praxis von geringer Bedeutung bleiben.

Wir haben oben die Werte A, B, C durch die direkte Photo-

metrierung mit den drei L-Filtern erhalten. Sie messen uns die Helligkeit des vom farbigen Körper durch das Filter hindurchgehenden Lichtes im Verhältnis zu jenem, welches durch dasselbe Filter vom Weiß ausstrahlt. Es sind also auch die unter Verwendung der Werte A, B und C errechneten Erregungen der Grundempfindungen Werte vom Charakter solcher photometrischer Bestimmungen. In den Formeln, welche Farbensnuance und Sättigung ergeben, kommen nur Verhältniszahlen vor, und es ist allgemein üblich, hierfür die Zahlenwerte zu verwenden, welche auf die KÖNIG'sche Annahme $R : G : B = 1 : 1 : 1$ zurückgehen: für die Bestimmung der Helligkeit dürfen wir dies nicht tun. Die Helligkeit entspricht ja der gesamten Erregungsstärke und ist durch die Summe der Erregungen gegeben. Um diese Summe bilden zu können, müssen wir alle drei Erregungsstärken in den gleichen Einheiten ausdrücken, und es müssen die KÖNIG'schen Kurven so transformiert werden, daß für jede Wellenlänge die Summe der Ordinaten, die ja die Erregungsstärke einer Grundempfindung bedeuten, gleich oder wenigstens proportional werden der subjektiven Intensität der betreffenden Spektralfarbe. Das eben hat zum erstenmal F. EXNER¹⁰ getan und gezeigt, daß für sein Auge das Verhältnis $R : B : G = 1 : 0,756 : 0,024$ ist. Wir haben daher, wenn wir die Ordinaten der Grundempfindungskurven auf eine gemeinsame Einheit reduzieren, die KÖNIG'schen Ordinaten der Rotkurve unverändert zu belassen, jene der Grünkurve auf 0,756 ihres Wertes zu verkürzen, jene der Blaukurve auf 0,024 des KÖNIG'schen Wertes zu reduzieren; dies gilt ebensowohl im Falle der Empfindung Weiß als auch, wenn es sich um irgendeine beliebige Farbe handelt.

Wollen wir also die Helligkeit des farbigen Lichtes bestimmen, so haben wir die aus Tabelle I durch entsprechende Multiplikation mit den Zahlen A, B und C gewonnenen Werte der Tabelle II, resp. die daraus errechneten Summenwerte r, g, b, welche uns die Gesamterregungen der Grundempfindungen Rot, Grün und Blau nach KÖNIG ergaben, in der Weise umzurechnen, daß wir den der Gesamterregung Rot entsprechenden Wert unverändert lassen, den der Gesamterregung Grün entsprechenden Wert

¹⁰ Zur Kenntnis der Grundempfindungen im HELMHOLTZ'schen Farbensystem. Wiener Akademieber., 1, IIa, 129 (1920).

mit 0,756 und schließlich den der Gesamterregung Blau entsprechenden Wert mit 0,024 multiplizieren und die so erhaltenen Werte addieren. Wir erhalten so aus den tatsächlichen Erregungen der Grundempfindungen die gesamte Erregung, also die Helligkeit.

Solange sich die Helligkeit unseres Bezugsweiß nicht ändert, bleiben auch die durch die Photometrierung unmittelbar gewonnenen Zahlenwerte für verschiedene Farben untereinander vergleichbar, und damit sind es auch die daraus gewonnenen Helligkeitswerte, die ja alle auf dasselbe unveränderliche Normalweiß bezogen sind. Natürlich können wir dann hinterher auch eine andere Bezugseinheit wählen, wie etwa die Helligkeit der Fluoreszenz von Natriumsalicylat in den Tabelle IV und V.

Damit ist theoretisch die Aufgabe gelöst, wenigstens Relativwerte von Helligkeiten farbiger Lichter zu bestimmen. Um aber diese Überlegungen auch für die Praxis verwerten zu können, müssen wir noch einen Fehler eliminieren.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen haben wir immer eine weiße Lichtquelle als Vergleichslampe vorausgesetzt. Diese Voraussetzung ist aber in der Praxis unerfüllbar. Alle Lichtquellen, die uns zur Verfügung stehen, sind farbig und wir müssen daher einen Weg finden, der es uns ermöglicht, unsere Beobachtungen auf weißes Licht zu korrigieren. Dazu müssen wir uns erst klarwerden, was wir unter weißem Licht zu verstehen haben. Im allgemeinen wird das Tageslicht als weißes Licht bezeichnet. Aber auch dieses ist verschieden und, wie allgemein bekannt, stark von der Beleuchtung des Himmels abhängig. An einem klaren Tag mit Sonnenschein und blauem Himmel erhalten wir bei Nordorientierung eine blaue Beleuchtung, da als Lichtquelle wesentlich der blaue Himmel wirkt. Dagegen haben wir bei Südorientierung zwei Lichtquellen, die Sonne und den blauen Himmel. Wir erhalten daher in den unmittelbar vom Sonnenlicht getroffenen Partien die Mischfarbe aus dem Lichte des Himmels und jenes der Sonne, in den Schattenpartien bloß das blaue Himmelslicht; es ergibt dies die bekannte Erscheinung des blauen Schattens, z. B. auf Schneeflächen, die sich eben aus der doppelten Farbigkeit der Beleuchtung erklären. Ist aber der Himmel bedeckt, so daß nur diffundiertes Licht von der Wolkendecke zu uns kommt, dann haben wir bei Nord- und Südexposition in gleicher Weise eine Beleuchtung, bei

der das blaue Himmelslicht und das Sonnenlicht vollkommen gemischt sind. Eine solche Beleuchtung ist für uns wirklich farblos, also als weiß zu bezeichnen.

Um die Ablesungen, die wir beim direkten Photometrieren mit dem Stufenphotometer erhalten, auf rein weißes Licht, also das Licht des gleichmäßig bedeckten grauen Himmels, zu beziehen, müssen wir zuerst die Farbe unserer Vergleichslampe bestimmen: diese befindet sich in dem in der oben zitierten Arbeit¹¹ beschriebenen Zusatzapparat, der an das eine Objektiv des Stufenphotometers angeschraubt ist. Unter das freie Objektiv legen wir eine Barytweißplatte und sorgen durch passend angebrachte schwarze Blenden dafür, daß diese nur vom grauen Himmelslicht getroffen wird. Wäre das Licht der Vergleichslampe ungefärbt, würden wir also durch beide Objektive weiß beleuchtete Barytweißplatten in der Helligkeit vergleichen, so würden wir unter den Filtern selbstverständlich drei untereinander gleiche Trommelablesungen erhalten. Nun ist aber das Licht unserer Vergleichslampe wie das aller künstlichen Lichtquellen mehr oder weniger rötlich gefärbt, das heißt die Lampe sendet im Verhältnis zum Blau zu viel rotes und vielleicht auch zu viel grünes Licht aus. Wir erhalten daher beim Vergleiche mit der vom grauen Himmel beleuchteten Barytweißplatte drei verschiedene Ablesungen A_L , B_L , C_L , aus denen wir in der bereits bekannten Weise Farbton und Sättigung unserer Vergleichslampe berechnen können. Wir bekommen so einen Farbpunkt, der einem mehr oder weniger gelben Licht geringer Sättigung entspricht. Die Werte $\varrho = \frac{A_L}{C_L}$ und $\gamma = \frac{B_L}{C_L}$, das sind die Helligkeitsverhältnisse für Rot und Grün gegenüber blauem Licht, geben uns an, wievielmals in unserem Vergleichslicht die Rothelligkeit größer ist als die Blauhelligkeit.

Wir würden daher fehlerhafte Resultate erhalten, wenn wir zur Bestimmung eines Farbtones und der anderen Größen unmittelbar jene Zahlen A, B, C verwenden würden, die wir durch Photometrieren gegen die Vergleichslampe gewinnen, weil die Ablesungen im Rot und vielleicht auch im Grün zu klein sind. Wenn wir nämlich Licht einer bestimmten unveränderlichen Helligkeit I einmal

¹¹ Mikrochemie I. c.

gegen ein schwaches Vergleichslicht I_1 , das zweitemal gegen ein starkes Vergleichslicht I_2 photometrieren, so werden die Trommelablesungen $A_1 = \frac{I}{I_1}$ größer sein als $A_2 = \frac{I}{I_2}$; die selbstverständliche Gleichung

$$\frac{I}{I_2} = \frac{I}{I_1} \cdot \frac{I_1}{I_2}$$

sagt uns, daß wir, um zu richtigen Resultaten zu gelangen, die zu kleinen Ablesungen in demselben Maße zu vergrößern haben, in dem bei unserer Vergleichslampe die Rothelligkeit, eventuell auch die Grünhelligkeit zur Blauhelligkeit steht. Wir müssen also unsere unmittelbaren Ablesungen A und B mit den respektiven Werten ϱ und γ multiplizieren und erhalten dann

$$\begin{aligned} A' &= A\varrho \\ B' &= B\gamma \\ C' &= C \end{aligned}$$

Diese Werte A' , B' , C' hätten wir auch erhalten, wenn wir gegen ein wirklich weißes Licht photometriert hätten, das unter dem Blaufilter die gleiche Helligkeit zeigte wie unsere Vergleichslampe. Setzen wir in unsere weiter oben entwickelten Gleichungen dieser Werte A' , B' , C' ein, so bekommen wir schließlich Zahlen für die Farborte und damit auch natürlich für die anderen Größen, die jetzt wirklich auf Weiß bezogen sind.

Wir haben selbstverständlich für unsere Apparatur die Korrektionswerte ϱ und γ bestimmt. Es ergab sich aus einer größeren Reihe von unabhängigen Einzelwerten $\varrho = 1,22$ und $\gamma = 1,03$. Diese Korrektionswerte sind natürlich nicht unveränderliche Apparatkonstanten, die ein für allemal bestimmt werden können, sondern vielmehr durch die vielerlei Zufälligkeiten, wie Fadenlänge, Mattierungszustand und dergleichen, der verwendeten Lampe bedingt. Sie müssen daher jedesmal, wenn die Lampe etwa durch eine neue ersetzt wird, wieder bestimmt, bzw. wegen der bekannten Veränderlichkeit der Glühlampen, namentlich der Niedervoltlämpchen, kontrolliert werden.

Wir haben nun versucht, auf Grund obiger Überlegungen Farbton, Sättigung und Helligkeit einiger fluoreszierender Substanzen zu bestimmen. Hierzu benützten wir zunächst die Messungen, welche in der oben zitierten Arbeit für die Ermittlung der Koordi-

naten der einzelnen Farbtöne im Filterdreieck verwendet worden waren, und geben die auf das Grundempfindungsdreieck umgerechneten Werte in der Tabelle IV wieder. Außerdem bringen wir noch eine Auswahl von Bestimmungen, welche Frl. M. PENSCH für eine größere Anzahl von Stoffen auf unsere Veranlassung durchgeführt hat. Zur Fluoreszenzerregung wurde stets das Ultraviolett einer Quecksilberdampflampe verwendet, deren Licht durch 2,5 mm starkes Schwarzglas filtrierte war. Die Chemikalien wurden in Pulverform untersucht. Sie befanden sich in Messingschälchen von 20 mm Durchmesser, deren Oberfläche gegen die Horizontale um 45° geneigt war. Das Licht der Lampe fiel von oben auf das Präparat, das Fluoreszenzlicht trat horizontal in das Stufenphotometer ein. Es wurde dafür Sorge getragen, daß Präparat, Lampe und Stufenphotometer gegenseitig fixiert blieben, so daß alle Bestimmungen unter konstanten Bedingungen durchgeführt wurden.

In der Tabelle IV sind in den Horizontalreihen neben dem Namen des Präparates untereinander angeführt die direkten Trommelablesungen hinter den Filtern L_1 , L_2 , L_3 , wobei „P“ bedeutet, daß die Ablesungen auf Seite des Präparates gemacht wurden, dann die auf Intensitäten in Prozenten der Bezugsnormalen umgerechneten Werte A, B, C und endlich die Werte A', B', C'. Alle übrigen Bezeichnungen sind ohne weiteres verständlich, da in der Tabelle dieselben Buchstaben gewählt sind wie in den vorhergehenden theoretischen Erörterungen: p_1 , p_2 , p_3 sind die perzentuellen Werte der Gesamterregung der Grundempfindungen und aus r, g und b berechnet. Diese Berechnung ist deshalb bequem, weil sich wegen $s = 100$ und $p_1 + p_2 + p_3 = 100$ die weiter oben gegebenen Formeln für die Koordinaten x und y in einfacher Form transformieren zu

$$x = \frac{p_2}{2} + p_3$$

$$y = \frac{p_2}{2} \sqrt{3}$$

Aus der im Farbdreieck eingezeichneten Spektralkurve liest man die den Farbton charakterisierenden Wellenlängen λ ab. Weiters ist unter σ der Sättigungswert gegeben, der sich dann bequem be-

Tabelle V.

Nr.	Präparat	Anteile der Grundempfindungen		Prozentuelle Anteile der Grundempfindungen		Koordinaten im Farbdreieck		Wellenlänge λ in m μ	Sättigung σ	Relative Intensität
						x	y			
9	Pyrogallol	r	49	p ₁	20,94	68,15	18,39	475,8	0,37	0,01
		g	51	p ₂	21,79					
		b	133	p ₃	57,26					
10	Methylhydrastinin	r	31,444	p ₁	15,82	73,30	18,83	485,5	0,52	4,47
		g	43,228	p ₂	21,75					
		b	198,729	p ₃	62,43					
11	Thorformiat	r	350	p ₁	14,77	76,69	14,79	481,0	0,66	0,04
		g	404	p ₂	17,05					
		b	1.650	p ₃	68,17					
12	Bariumsulfid	r	334	p ₁	45,26	34,07	35,78	584,0	0,69	0,04
		b	395	p ₂	41,33					
		g	99	p ₃	13,41					
13	Zinkoxyd	r	389	p ₁	31,22	48,11	35,47	515,3	0,18	0,05
		b	515	p ₂	41,33					
		g	342	p ₃	27,45					
14	Quecksilberchlorür	r	3,051	p ₁	60,97	21,83	33,33	598,8	0,92	0,29
		g	1,822	p ₂	36,41					
		b	131	p ₃	2,62					
15	Bleicarbonat	r	402	p ₁	30,52	51,74	30,67	497,5	0,08	0,05
		g	467	p ₂	35,46					
		b	448	p ₃	34,01					
16	Uranylfluorid	r	88,799	p ₁	35,61	30,11	41,04	575,2	0,79	13,03
		b	143,269	p ₂	57,45					
		g	17,289	p ₃	6,93					
17	Uranylsulfat	r	62,522	p ₁	34,79	37,15	48,51	533	0,73	9,00
		b	100,791	p ₂	56,09					
		g	16,361	p ₃	9,11					
18	Uranylacetat	r	14,440	p ₁	34,00	38,07	48,30	529,0	0,69	2,10
		b	23,716	p ₂	55,85					
		g	4,308	p ₃	10,15					
19	Uranyl-oxalat	r	6,062	p ₁	39,02	36,79	41,83	561,8	0,72	0,76
		b	7,516	p ₂	48,37					
		g	1,959	p ₃	12,61					

rechnen läßt. Es sei beispielsweise wie beim salicylsauren Natrium p_2 der kleinste perzentuelle Farbanteil, dann ist

$$\varrho = \frac{(p_1 - p_2) + (p_2 - p_2) + (p_3 - p_2)}{p_1 + p_2 + p_3} = \frac{(p_1 - p_2) + (p_3 - p_2)}{100}$$

Die letzten beiden Rubriken enthalten die nach den weiter oben entwickelten Überlegungen unter Benützung der Werte von F. EXNER 1 : 0,756 : 0,024 berechneten Intensitäten in einem willkürlichen Maß, resp. bezogen auf Natriumsalicylat als Einheit. Die Resultate der Untersuchungen von Frl. PENSCH, welche auch die Bestimmungen der in der Tabelle IV verzeichneten Stoffe unter anderen Versuchsbedingungen wiederholt hat, sind auszugsweise in der Tabelle V verzeichnet. Im Farbdreieck (Fig. 2) sind die zugehörigen Punkte mit den fortlaufenden Nummern der Tabelle versehen. Schließlich ermöglicht die Tabelle VI eine rasche Prüfung der Zuverlässigkeit der Messungen; sie enthält die Werte für die Koordinaten x und y , dann für die Sättigung σ und die Wellenlänge λ , wie sie sich aus den unabhängigen Messungen beider Beobachter (HAITINGER und PENSCH) ergeben. Die Rubrik zeigt die Differenzen in der Bestimmung der Wellenlänge.

Tabelle VI.

	x		y		σ		λ		$\Delta\lambda$
	H	P	H	P	H	P	H	P	
Natriumsalicylat	92,90	92,95	2,89	2,89	0,90	0,90	469,0	469,0	0,0
Salicylsäure	86,08	85,49	8,32	8,87	0,73	0,73	476,3	477,0	0,7
Triphenylmethan	92,16	92,42	3,08	3,32	0,89	0,89	467,0	467,5	0,5
Anthracen	79,06	79,77	14,29	13,67	0,62	0,63	482,5	483,1	0,6
Chininsulfat	75,34	75,25	16,18	16,21	0,54	0,54	482,5	482,6	0,1
Unranylnitrat	42,85	42,78	44,08	44,03	0,48	0,48	528,4	528,4	0,0

Die Übereinstimmung ist eine sehr gute, obwohl die Versuchsbedingungen insofern ungünstig waren, als zwischen den Beobachtern ein Altersunterschied von nahezu 40 Jahren besteht. Man sieht, daß die Beobachtungsfehler und die Werte $\Delta\lambda$ so klein ausfallen, daß nirgends die Schwelle der Nuancenempfindlichkeit erreicht wird. Auch die größte Differenz von ungefähr 34 m μ , die

sich bei der Salicylsäure ergeben hat, liegt weit innerhalb der Nuancenempfindlichkeit.

Es erscheint also die Aufgabe gelöst, eine Methode zu finden, durch die eine Farbe zahlenmäßig durch Farbton, Sättigung und Helligkeit definiert werden kann. Sie ist im obigen theoretisch begründet und durch Messungen verifiziert. Es ist ganz selbstverständlich, daß sie nicht nur für die Bestimmung von Fluoreszenzfarben Gültigkeit hat, sondern auch in derselben Weise für alle anderen Farbbestimmungen, z. B. von Körperfarben im durchfallenden Licht, anwendbar ist.

KLEINE MIKROCHEMISCHE BEITRÄGE. VIII¹⁾.

Von

L. ROSENTHALER

Bern.

(Eingelangt am 11. Jänner 1933.)

1. Zum Nachweis des Natriums mit Uranylazetat.

In der mir zur Verfügung stehenden mikrochemischen Literatur finde ich nicht erwähnt, daß der Nachweis des Natriums mit Uranylazetat auf Schwierigkeiten stoßen oder gänzlich verhindert werden kann. Dies mag als selbstverständlich in denjenigen Fällen gelten, in denen aus dem Anion des angewandten Natriumsalzes und dem Uranylsalz eine schwer lösliche Verbindung entsteht, so mit Phosphat, Arsenit, Arseniat, Sulfit, Wolframat, Benzoat, Salicylat u. a. Dagegen war nicht vorauszusehen, daß die Uranylreaktion auch mit Natriumnitrat versagt, wie es in der Tat der Fall ist. Denn gibt man ein Körnchen Natriumnitrat zur Lösung des Uranylazetats, so treten nicht die bekannten Tetraeder und Oktaeder des Natrium-Uranyl-Azetats auf, sondern lange Nadeln und schmale, beiderseits zugespitzte Prismen (Abb. 1). Da es möglich schien, daß es sich dabei um eine Reaktion handelte, die zum Nachweis des NO_3 -Ions herangezogen werden konnte, so wurden noch einige andere Nitrate mit Uranylazetat in derselben Weise zusammengebracht, doch gab nur Kaliumnitrat dieselbe Reaktion, die Nitrate des Ammoniums, Bariums und Strontiums gaben keine Kristallfällung; mit Silbernitrat entstanden mehreckige, zum Teil sechseckige Plättchen und Täfelchen (Abb. 2).

2. Unterscheidung von Zink und Kadmium mit Jodisan.

Da die Kristallfällungen der Zink- und Kadmiumsalze einander vielfach sehr ähnlich und wohl auch isomorph sind, so mag es von

¹ Vorhergehende Mitteilung Mikrochemie, **XII**, 98 (1932).

Interesse sein, daß im Jodisan, dem Hexamethyl-diamino-isopropanol-dijodid ein Stoff vorliegt, gegen den sich Zn^{++} und Cd^{++} völlig verschieden verhalten. Ein Tropfen der Lösung eines Kadmiums Salzes (Sulfat, Bromid), 1:1000, gibt mit Jodisan (der in Ampullen in den Handel kommenden fertigen Lösung) fast sofort eine Fällung aus geraden oder gebogenen Stäbchen oft in Scheren, Sternen, Büscheln und Skeletten verschiedener Art (Abb. 3). Solche Stäbchen entstehen auch noch in verdünnteren Lösungen, wenn auch in den hochverdünnten mehr vereinzelt. Die Grenzkonzentration liegt bei etwa 1:50.000, was etwa einer Erfassungsgrenze von $1 \gamma \text{ Cd}^{++}$ entspricht. Bei Zusatz von festem Kadmiumsalz zum Jodisan habe ich nur eine amorphe Fällung beobachtet.

Im Gegensatz dazu gibt Zinksulfat nicht einmal in 10%iger Lösung eine Kristallfällung mit Jodisan. Erst beim Eintrocknen entstehen vom Rande her Kristalle derselben Art, wie sie auch nach Zusatz von festem Zinksulfat zu Jodisan auftreten (Abb. 4). Jodisan reagiert auch noch mit anderen Schwermetallen, doch stört hierbei zum Teil das Auftreten von freiem Jod oder unlöslichen Jodiden. Fe^{+++} gibt (außer freiem Jod) gelbe, zum Teil verzweigte Spieße. Dies mag besonders erwähnt werden, weil es für Fe^{+++} nur wenige Kristallfällungen gibt.

L. Rosenthaler, Kleine mikrochemische Beiträge. VIII.

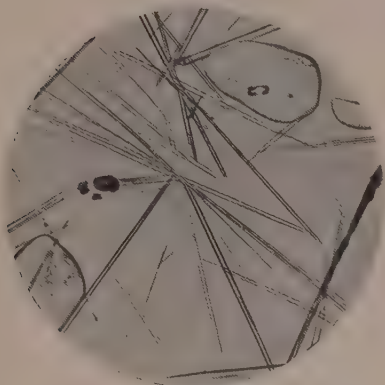


Abb. 1. Uranylazetat + Natriumnitrat.

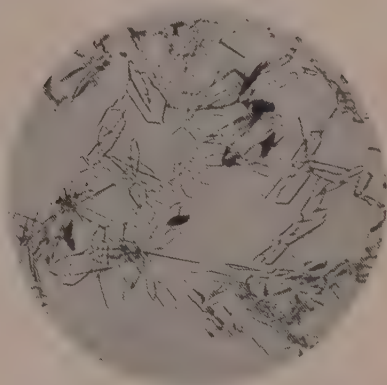


Abb. 2. Uranylazetat + Silbernitrat.



Abb. 3. Kadmiumsulfat + Jodisan.

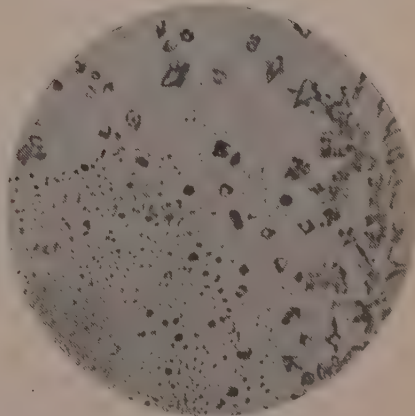


Abb. 4. Zinksulfat + Jodisan.

ZUR KOLORIMETRISCHEN JODBESTIMMUNG MITTELS CHLOROFORM.

Von

K. L. MALJAROFF und **W. B. MATSKIEWITSCH.**

Hydrochem. Laborat. des Petroleum-Instituts, Moskau.

(Eingelangt am 16. Jänner 1933.)

Eine der am häufigsten angewandten Methoden zur Bestimmung kleinster Jodmengen beruht auf dem kolorimetrischen Vergleich der Violettfärbung von Jodlösungen in Chloroform mit ebensoleichen Lösungen von bekanntem Jodgehalt. Als Vergleichslösungen dienen stets KJ-Lösungen bekannter Konzentration, aus denen das Jod nach erfolgter Oxydation mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Infolge der großen Bedeutung, die die Bestimmung geringer Jodmengen für die verschiedensten Probleme der reinen und angewandten Chemie besitzt, erscheint es uns zweckmäßig, über einige Erfahrungen zu berichten, die wir gelegentlich der Ausführung von Jodbestimmungen mittels des genannten kolorimetrischen Verfahrens sammeln konnten.

Bei Abwesenheit von Neutralsalzen in der zu untersuchenden Lösung ist die Einhaltung der beiden folgenden Bedingungen zur Erzielung genauer Ergebnisse hinreichend.

1. Das Volumen der Chloroformschicht soll im Vergleich zu dem Volumen der wäßrigen Lösung nicht zu klein sein; andernfalls verbleiben auf Grund der bekannten Gesetze, welche die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen regeln, wesentliche Mengen Jod in der wäßrigen Schicht und entziehen sich daher der Bestimmung. Der Verteilungskoeffizient von Jod zwischen Wasser und Chloroform = 135^1 ; wenn das Volumen des Chloroforms ein Vier-

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. Chem. Tabellen, 747 (1923).

tel des Volums der wäßrigen Schicht beträgt, verbleiben etwa 3% des Jods in der wäßrigen Lösung und werden daher bei der kolorimetrischen Bestimmung nicht erfaßt.

2. Die Volumina der Standardlösungen und der zu analysierenden Lösungen (beide Schichten!) müssen stets gleich groß sein.

Natürliche Wässer, z. B. Meer- oder Bohrlochwässer, enthalten jedoch in der Regel wesentliche Mengen von Neutralsalzen; da Salzlösungen mitunter ein beträchtliches Lösungsvermögen für Jod besitzen, wird die kolorimetrische Bestimmung des Jods durch die Gegenwart von Salzen häufig sehr beeinträchtigt. Denn auf diese Weise wird der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen Chloroform und Wasser wesentlich erniedrigt, so daß kleinere oder größere Mengen Jod, mitunter sogar das gesamte Jod, in der wäßrigen Schicht verbleiben und sich der kolorimetrischen Bestimmung entziehen.

Zur Ausschaltung des Einflusses von Salzen auf die kolorimetrische Jodbestimmung könnten die beiden folgenden, prinzipiell verschiedenen Wege herangezogen werden: 1. die quantitative Abtrennung des Jods von den übrigen Lösungsgenossen vor Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung, und 2. die Ausführung der Jodbestimmung auf übliche Weise und Berücksichtigung des ein- für allemal zu bestimmenden Salzeinflusses bei der rechnerischen Auswertung des Ergebnisses.

Da der erste Weg wohl in der Regel überhaupt nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten und erheblichem Zeitaufwand gangbar ist, haben wir die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von beigemengten Salzen untersucht. Zu diesem Zweck wurden kolorimetrische Jodbestimmungen in Lösungen ausgeführt, die 10, 20 oder 40 mg Jod (als KJ) pro Liter und überdies Zusätze von Sulfaten oder Chloriden des Na, Ca oder Mg in Konzentration zwischen 1 und 350 g pro Liter enthielten; als Standardlösungen dienten reine KJ-Lösungen.

Sämtliche Bestimmungen wurden in kleinen Proberöhrchen mit eingeschliffenem Glasstopfen durchgeführt. Die Volumina aller Lösungen, auch des Chloroforms, waren bei allen Versuchen dieselben; das Volumen der Chloroformschicht betrug immer 25% des Volumens der wäßrigen Lösung. Die Abmessung der Lösungsvolumina erfolgte mit Hilfe kleiner Pipetten. Zur Oxydation des Jodids zu

Jod verwendeten wir immer NaNO_2 (ein kleines Tröpfchen einer konzentrierten Lösung), denn FeCl_3 erwies sich als zu träges und KClO_3 als zu energisch wirkendes Oxydationsmittel. Die Proben wurden stets mit vier kleinen Tropfen HCl (1 : 1) angesäuert.

Die Reagenzien wurden in folgender Reihenfolge zugesetzt: erst die zu prüfende Lösung; dann Chloroform, hierauf Salzsäure und schließlich Natrium-Nitrit. Die Röhren wurden drei Minuten hindurch kräftig durchgeschüttelt und hierauf eine Stunde im Dunkeln stengelassen, nach welcher Zeit sich die Chloroformschicht stets klar abgesetzt hatte; nach Ablauf dieser Zeit wurde auch die kolorimetrische Bestimmung des Jods vorgenommen. (Die kleinste, auf diese Weise noch exakt feststellbare Jodmenge beträgt 0,125 mg Jod pro Liter.)

Bei diesen Versuchen haben wir folgende Feststellungen gemacht: Na_2SO_4 , MgSO_4 und CaSO_4 sind bei Konzentrationen bis zu 200 g pro Liter ohne Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten des Jods; auch bei Anwesenheit der genannten Salze wurden stets exakt stimmende Jodwerte gefunden.

NaCl , CaCl_2 und MgCl_2 üben bis zu bestimmten Konzentrationen ebenfalls keinen ungünstigen Einfluß auf die kolorimetrische Bestimmung des Jods aus; die höchste Konzentration an Salz, die sich noch nicht störend bemerkbar macht, beträgt 15 g NaCl , bzw. 12,5 g CaCl_2 , bzw. 10 g MgCl_2 pro Liter.

Bei Anwesenheit von größeren Mengen der genannten Chloride werden jedoch infolge der größeren Löslichkeit des Jods in den genannten Salzlösungen zu niedrige Jodwerte gefunden; die Beeinflussung der Resultate erfolgt proportional der Konzentration der anwesenden Salze, das heißt der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen Wasser und Chloroform wird proportional der Zunahme der Salzkonzentration kleiner.

Von den drei untersuchten Chloriden übt MgCl_2 die stärkste, NaCl hingegen die geringste Wirkung auf den Verteilungskoeffizienten aus, während CaCl_2 eine mittlere Stellung zwischen den beiden genannten Chloriden einnimmt. Die schädlichen Wirkungen, die die genannten Salze auf die Ergebnisse der Jodbestimmung ausüben, stehen annähernd in folgenden einfachen Zahlenverhältnissen zueinander: $\text{MgCl}_2 : \text{CaCl}_2 : \text{NaCl} = 10 : 7 : 5$, das heißt, die durch MgCl_2 bedingten Fehler sind doppelt so groß als die durch NaCl ,

bezw. einundeinhalbmal so groß als die durch CaCl_2 hervorgerufenen. Dies ergibt sich aus nachstehender Tabelle.

Tabelle.

Konzentr. der Salze g/L	Jodverlust in %			Gefundene Jod-Menge in % des anwesenden Jods.		
	NaCl	CaCl_2	MgCl_2	NaCl	CaCl_2	MgCl_2
10	0	0	0	100	100	100
12.5	0	0	5	100	100	95
15	0	—	—	100	—	—
25	3,2	5	10,8	96,8	95	89,2
50	20	11,7	18,3	90,0	88,3	81,7
100	24,6	32,4	51,2	75,4	67,6	48,8
150	34,7	—	71,3	65,3	—	28,7
200	50	70,3	100	50	29,7	0
350	100	—	—	0	—	—

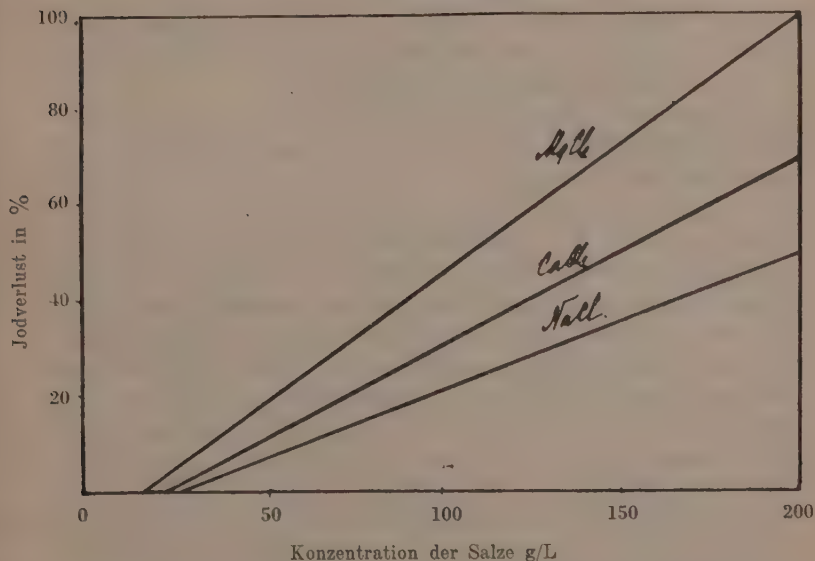
Jede in der Tabelle angegebene Zahl stellt einen aus vielen Versuchen erhaltenen Mittelwert dar; sämtliche Versuche wurden mit Lösungen, die Jod in drei verschiedenen Konzentrationen enthielten, durchgeführt; die untersuchten Lösungen enthielten 10, 20 oder 40 mg Jod pro Liter. Es sei hervorgehoben, daß die bei der Bestimmung noch größerer Jodmengen auftretenden Salzfehler ganz andere Größenordnung besitzen. Diese Tabelle hat daher für die quantitative Bestimmung größerer Jodmengen keine Bedeutung.

Aus der Tabelle geht hervor, daß schon recht geringe Mengen anwesender Neutralsalze die kolorimetrische Bestimmung von Jod wesentlich beeinflussen; in 5%iger NaCl-Lösung entgehen 10% des Jods der Bestimmung und bei Anwesenheit von 5% MgCl_2 werden sogar um 20% zu geringe Jodwerte gefunden. In 20%iger NaCl-Lösung wird nur die Hälfte des anwesenden Jods gefunden, in 20%iger CaCl_2 -Lösung nur 30% des vorhandenen Jods, und in 20%iger MgCl_2 -Lösung entzieht sich fast das gesamte Jod der Bestimmung.

Die Abhängigkeit des Ausmaßes der bei der Jodbestimmung auftretenden Minusfehler von der jeweils anwesenden Konzentration an Fremdsalzen geht auch sehr klar aus nachstehendem Dia-

gramm hervor; auf der Abszisse sind die Salzkonzentrationen (in Gramm pro Liter), auf der Ordinate hingegen die jeweils auftretenden Minusfehler (in Prozenten des Sollwertes) aufgetragen. Aus diesem Diagramm können die durch die verschiedensten Salzkonzentrationen (bis zu 200 g pro Liter) bewirkten Jodverluste entnommen werden; unter Berücksichtigung der im Diagramm angegebenen Jodverluste kann die wirkliche Jodmenge aus der kolorimetrisch gefundenen berechnet werden.

Diagramm:



Viel genauere Ergebnisse als mit Hilfe des Diagramms werden durch Benutzung nachstehender Formeln erhalten, die aus den empirisch gefundenen Zahlenverhältnissen der Tabelle abgeleitet worden sind.

Der wirkliche Jodgehalt ist aus dem gefundenen folgendermaßen zu berechnen:

Bei Anwesenheit von NaCl:

$$x = \frac{100 a}{104,05 - 0,270 b}$$

Bei Anwesenheit von Calciumchlorid:

$$x = \frac{100 a}{104,65 - 0,373 b}$$

Bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid:

$$x = \frac{100 a}{105,26 - 0,526 b}$$

x = der gesuchte und a = der gefundene Jodgehalt in Milligramm pro Liter und b = Konzentration der betreffenden, in der Probelösung vorhandenen Salze in Gramm pro Liter.

Diese Formeln sind nur zur Bestimmung des Jodgehalts in solchen Lösungen geeignet, die nicht mehr als 200 g Neutralsalze und nicht mehr als 40 mg Jod im Liter enthalten.

Bromide, die in Mengen unter 1,5 g pro Liter vorhanden sind, üben keinen Einfluß auf das Ergebnis der kolorimetrischen Jodbestimmung aus.

Zusammenfassung.

Während die Anwesenheit von Na_2SO_4 , MgSO_4 oder CaSO_4 keinerlei Einfluß auf die Ergebnisse der kolorimetrischen Jodbestimmung ausübt, werden bei Gegenwart von NaCl , MgCl_2 oder CaCl_2 zu niedrige Jodwerte gefunden. Es werden empirisch ermittelte Formeln angegeben, mit deren Hilfe der wirklich vorhandene Jodgehalt aus dem kolorimetrisch gefundenen berechnet werden kann.

SAMMELREFERAT.

DIE QUANTITATIVE STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH C. KJELDAHL.

Von

A. FRIEDRICH.

(Eingelangt am 18. Februar 1933.)

Im März d. J. waren es 50 Jahre, seit C. KJELDAHL¹ seine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern veröffentlichte. Diese Methode, ursprünglich für das analytische Arbeiten des Brauereichemikers bestimmt, hat inzwischen Eingang in alle Zweige der wissenschaftlichen und technischen Analytik gefunden und wurde so zur weitestverbreiteten Bestimmung unter allen analytischen Methoden. Es ist historisch von Interesse, daß auch diese Methode in Einzelheiten schon Vorläufer hatte. So berichtet E. SALKOWSKI² in einer „Notiz über Vorläufer der Methode KJELDAHL zur Bestimmung von Stickstoff“ über ein von HEINTZ und RAGSKY (1875) und später von E. A. GRETE (1878) angewandtes Verfahren, den Stickstoff organischer Substanzen durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure als Ammoniak zu binden. Es blieb jedoch, wie der Autor weiter bemerkt, dem Scharfblick KJELDAHL's vorbehalten, dieses chemische Prinzip zu einer vielseitig anwendbaren und ausgezeichneten Methode zu gestalten.

Für die ursprüngliche Methodik KJELDAHL's war folgender Arbeitsgang vorgeschrieben: Veraschung der Substanz mit konz. Schwefelsäure, unter Zugabe geringer Mengen Phosphorpentoxyd. Die Temperatur der Säure wurde nahe dem Siedepunkt gehalten (mäßiges Stoßen). Nach hinlänglicher Oxydation mit Schwefel-

¹ Ztschr. analyt. Chem., **22**, 366 (1883).

² Biochem. Ztschr., **82**, 60 (1917).

säure wurde die Oxydation durch Zusatz von Kaliumpermanganat fortgesetzt, bis die grüne Farbe des Manganoxydes auftrat. Nach der Permanganatoxydation wurde weiter erhitzt, jedoch, um Stickstoffverluste zu vermeiden, nicht gekocht. Die Destillation des Ammoniaks erfolgte direkt aus dem Veraschungskolben, welcher an die Destillationsapparatur angeschlossen wurde. Zur Titration der vorgelegten Säure wurde die jodometrische Bestimmung vorgeschlagen.

Die Methode wurde für alle stickstoffhaltigen organischen Stoffe als brauchbar bezeichnet, mit gewissen Vorbehalten auf Stoffe mit Oxyden des Stickstoffes, ferner Cyaniden und einigen Alkaloiden.

Seit der Veröffentlichung KJELDAHL's sind rund 150 Arbeiten über diese Methode erschienen. Es würde weit über den Rahmen dieses Referats hinausgehen und einen ganzen Band erfordern, würde man die gesamte Literatur eingehend besprechen. Im vorliegenden Referat wurde der weitaus größte und wesentlichste Teil der Arbeiten einbezogen, zur besseren Übersicht der gesamte Stoff nach fünf Gesichtspunkten gegliedert: Veraschung, Destillation, Bestimmung des Ammoniaks, Kjehldalisation und Konstitution, Anwendungsbereich.

Veraschung.

Zunächst sei auf die Veröffentlichungen hingewiesen, welche sich unmittelbar an die Originalmethoden KJELDAHL's halten und in chemischer Hinsicht keine prinzipielle Änderung des Veraschungsverganges beinhalten. Hierher gehören Untersuchungen über die Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel und die Verwendung von Phosphorsäure.

KJELDAHL verwendete, wie früher hervorgehoben, als einziges Hilfsmittel zur Oxydation Kaliumpermanganat. DONALD C. COCHRANE³ findet, daß die Anwendung von Kaliumpermanganat immer höhere, gut übereinstimmende Resultate ergibt. Nach E. SALKOWSKI⁴ ist die Anwendung von Kaliumpermanganat nur gelegentlich notwendig und stört im allgemeinen nicht. Sie ist dagegen unzulässig bei Substanzen mit größerem Gehalt an Chlor.

³ C., 1921, II, 534.

⁴ Ztschr. physiol. Chem., 57, 523 (1908).

Brom oder Jod wegen der Gefahr des Stickstoffverlustes durch freies Halogen. B. PROSKAUER und M. ZÜLZER⁵ empfehlen die Anwendung von Kaliumpermanganat nicht und ziehen andere Oxydationsmittel vor. Hans MALFATTI⁶ führt Fehlergebnisse durch Kaliumpermanganat auf die Anwendung von festem Kaliumpermanganat zurück, indes Permanganatlösungen richtige Werte ergeben sollen.

Der von KJELDAHL eingeführte Zusatz von Phosphorpentoxyd zur Schwefelsäure hat sich in späteren Modifikationen durch die Anwendung von Phosphorsäure wiederholt. B. FLEURY und H. LEVALTIER⁷, welche eingehende Untersuchungen über die KJELDAHL-Methode durchführten, kamen auf Grund ihrer Erfahrungen zu einer Aufschlußmethode, bei welcher sie auf 5 ccm Schwefelsäure 15 ccm Phosphorsäure (60° Bé) und 5 g Kaliumsulfat verwenden und mit welcher sie die besten Ergebnisse erzielten. VINCENT A. TOSCANI⁸ stellt sich für KJELDAHL'sche Aufschlüsse eine Mischung von 425 ccm konz. Schwefelsäure, 325 ccm 85% iger Phosphorsäure und 250 ccm 3% iger Kupfersulfatlösung her. HARRY LUNDIN und JOHN ELLBURG⁹, welche das KJELDAHL-Verfahren auf Gerste, Würze, Bier und Milch anwenden, benützen zum Aufschluß ein Gemisch von drei Teilen Schwefelsäure, zwei Teilen 85% iger Phosphorsäure, ferner Kaliumsulfat, Wasserstoff-superoxyd, Kupfer und Quecksilbersalz als Katalysatoren und beenden die Veraschung in 8 bis 10 Minuten. Nach Untersuchungen von VICENTE COLOBRARO¹⁰, welcher die Titration des Ammoniaks nach RONCHÈSE (siehe später) durchführt, soll beim Aufschluß keine Phosphorsäure verwendet werden, B. SJOLLEMA und C. W. G. HETTERSCHY¹¹ dagegen, welche das Ammoniak kolorimetrisch bestimmen (Neßlerisation), finden für diese Bestimmung die Gegenwart größerer Mengen von Schwefelsäure, bzw. Sulfaten schädlich und ersetzen die Schwefelsäure größtenteils durch Phosphorsäure.

⁵ C., 1890, I, 142.

⁶ Ztschr. physiol. Chem., 39, 467 (1903).

⁷ C., 1924, I, 1835.

⁸ C., 1931, II, 2906.

⁹ C., 1929, II, 104.

¹⁰ C., 1931, II, 1169.

¹¹ Biochem. Ztschr., 84, 359 (1917).

Anwendung von Katalysatoren.

Die grundlegendste und prinzipiell wichtigste Untersuchung über Katalysatoren bei der KJELDAHL-Veraschung wurde von H. WILFARTH¹² veröffentlicht. Der Autor untersuchte die katalytische Wirkung von Metallzusätzen bei der Veraschung und brachte Oxyde von Eisen, Quecksilber, Mangan, Wismuth, Zinn, Blei und Kupfer zur Anwendung. Im Vergleich mit einer Veraschung ohne Metallzusatz zeigten sämtliche Metallzusätze eine katalytische Wirkung. Zwei Metalle erwiesen sich jedoch als hervorragende Katalysatoren für die KJELDAHL-Veraschung, und zwar an erster Stelle Quecksilber, welche die Veraschungszeit auf ein Achtel verkürzt, dann Kupfer, welches die Veraschungszeit auf ein Drittel verkürzt. Mit Rücksicht auf die schwierigere Entfernung des Ammoniaks aus der Quecksilberamidoverbindung hat der Autor das Kupfer als Katalysator vorgezogen.

Eine weitere Abänderung von einschneidender Bedeutung brachte J. W. GUNNING¹³, der auf zwei Teile Schwefelsäure einen Teil Kaliumsulfat zufügt, wodurch Siedetemperatur und Zersetzungsgeschwindigkeit erhöht werden. C. ARNOLD und K. WEDEMAYER¹⁴ fanden, daß bei Veraschung unter Anwendung von Quecksilber-Kupfer-Salzen die Verkürzung der Veraschungszeit dieselbe ist wie beim Zusatz von Kaliumsulfat nach GUNNING. Durch Kombination dieser beiden Verfahren (GUNNING-ARNOLD) ergab sich das Minimum der Veraschungszeit.

Über die Anwendung von Quecksilber und Kupfer als Katalysatoren sowie über den Zusatz von Kaliumsulfat nach GUNNING liegen reichhaltige Erfahrungen vor. P. ARGUTINSKY¹⁵, desgleichen BERNARD DYER¹⁶ erhielten nach der WILFARTH'schen Methode sehr gute Resultate. HUGUET¹⁷ verwendet auf 5 ccm Schwefelsäure 10 g Kaliumbisulfat und läßt die zu untersuchende Substanzlösung tropfenweise in die kochende Veraschungsflüssigkeit fallen. O. KELLNER¹⁸ berichtet über die Erfahrungen von sieben deut-

¹² C., 1885, 17.

¹³ Ztschr. analyt. Chem., 28, 188 (1889).

¹⁴ Ztschr. analyt. Chem., 31, 525 (1892).

¹⁵ P. Arch., 46, 581, C., 1890, I, 598.

¹⁶ C., 1895, II, 185.

¹⁷ Ztschr. analyt. Chem., 32, 238 (1893).

¹⁸ C., 1903, II, 463.

schen Versuchsstationen. Bei 95% der Untersuchungen waren die Abweichungen innerhalb 0,1%. Es wurde folgendes Verfahren nach GUNNING-ATTERBERG angewendet: Auf 20 ccm Schwefelsäure wurde 1 g Quecksilber gegeben, nach dem Auflösen desselben 15 bis 18 g Kaliumsulfat. Das Erhitzen wurde 15 Minuten über die Entfärbung hinaus fortgesetzt. Bei Substanzen, welche kein Schäumen verursachen, kann das Kaliumsulfat sofort zugesetzt werden. S. P. L. SÖRENSEN und A. C. ANDERSEN¹⁹, welche die Anwendung der KJELDAHL-Methode auf physiologische Substanzen überprüften, konnten die Analyse von Lysin und Lysinsubstitutionsprodukten, welche bei der KJELDAHL-Bestimmung Schwierigkeiten machten, durch Anwendung der GUNNING-ARNOLD'schen Methode richtig durchführen. C. BEGER, G. FINGERLING und A. MORGEN²⁰ finden ebenfalls bei Anwendung von Quecksilber und Zusatz von Kaliumsulfat nach einstündigem Kochen richtige Zahlen für physiologische Substanzen. F. C. TRESKOT²¹ bestätigt weiters die raschere Durchführung der Veraschung nach GUNNING-ARNOLD gegenüber der ursprünglichen Methode von KJELDAHL.

A. VILLIERS und A. MOREAU-TALON²² veraschen mit 30 ccm Schwefelsäure und 20 g Kaliumsulfat; erst nach zweistündigem Kochen wird 1 g Quecksilber zugefügt. ROBERT BANKS GIBSON²³ berichtet über zuverlässige richtige Resultate bei der Anwendung der Methode von GUNNING. A. C. ANDERSEN und B. NORMAN JENSEN²⁴ halten es kaum für möglich, Lysin, Pyridin und Alkaloide ohne Anwendung von Quecksilber richtig zu veraschen. Sie verwenden auf 20 ccm Schwefelsäure 16 g Kaliumsulfat, 1 g kristallisiertes Kupfersulfat und 0,75 g Quecksilbersulfat. Das Kochen wird nach zwei bis vier Stunden über das Klarwerden der Lösung hinaus fortgesetzt; Stickstoffverlust wurde nicht beobachtet. Für die Mikromodifikation²⁵ verwenden sie ein Gemisch von 100 g Kaliumsulfat, 10 g kristallisiertes Kupfersulfat und 7,5 g Quecksilbersulfat. Von diesem Gemisch geben sie für 1 ccm Schwefelsäure

¹⁹ Ztschr. physiol. Chem., **44**, 429 (1905).

²⁰ Ztschr. physiol. Chem., **39**, 329, C., **1903**, II, 806.

²¹ C., **1914**, I, 73.

²² C., **1918**, II, 988.

²³ C., **1904**, I, 752.

²⁴ Ztschr. analyt. Chem., **67**, 427 (1926).

²⁵ A. C. ANDERSON u. D. N. JENSEN, Ztschr. analyt. Chem., **83**, 144 (1931).

0,6 g zu. W. LEPPER²⁶ bestätigt ebenfalls die höhere katalytische Wirkung von Quecksilber gegenüber Kupfer und weist darauf hin, daß Stickstoffverluste nur durch zu starkes Kochen bedingt sein können. F. W. DAFERT²⁷ weist hingegen darauf hin, daß durch Zusatz von Sauerstoff übertragenden Metallen, wie Platin und Kupfer, Stickstoffverluste eintreten können, insbesondere bei Vermehrung der Platinmengen und Sauerstoffzufuhr.

Bezüglich der Anwendung von Quecksilber, welches als Katalysator an erster Stelle steht, verweist E. SALKOWSKI²⁸ auf den Umstand, daß die Verwendung von Quecksilberoxyd wegen der Bildung von Brocken unbequem ist und besser durch Mercuriacetat (in Lösung) ersetzt werden kann. Ferner empfiehlt der Autor, bei Anwendung von Quecksilber die Destillation unmittelbar an die Veraschung anzuschließen, zumindest aber die Lösung nach der Veraschung mit Wasser zu verdünnen, um das Ausfallen schwer löslicher Niederschläge (vermutlich Mercuriammonsulfat) zu verhindern, welche Stickstoffverluste bedingen können. M. und J. SBOROWSKY²⁹ finden, daß Mercurijodid besser katalytisch wirkt als Quecksilber. W. L. LATSHAW³⁰ vermutet in der Anwendung von Quecksilber die Ursache des starken Stoßens der Lösung bei der Destillation.

Außer den gebräuchlichsten Katalysatoren Quecksilber und Kupfer gelangten noch Vanadinpentoxyd, Cer, Zinn und Selenylchlorid zur Anwendung. WALTER PARRI³¹ berichtet über die Anwendung von Vanadinpentoxyd gemeinsam mit Kupferoxyd bei der KJELDAHL-Bestimmung von organischen Produkten, wie Mehl usw., und findet eine wesentliche Beschleunigung der Oxydation. Die Resultate bei Anwendung von Cer als Katalysator waren dagegen sehr schlecht. ROBERT STEINBACH³² setzt bei der Mikro-KJELDAHL-Bestimmung nach BANG (Blut) etwas Stanniol zu, um die durch das Verbrennen des Filters ausgedehnte Veraschungszeit zu

²⁶ C., 1931, I, 973.

²⁷ C., 1887, 1405.

²⁸ Ztschr. physiol. Chem., 57, 523 (1908).

²⁹ C., 1923, II, 292.

³⁰ C., 1918, I, 651

³¹ Giom. Farm. Chim., 71, 253 (1922).

³² C., 1922, II, 478.

kürzen. C. E. RICH³³ berichtet über die Wirkung von Selenylchlorid in Verbindung mit Kupfer, welches die Veraschungszeit um eine halbe Stunde kürzt. R. M. SANDSTEDT³⁴ hat gefunden, daß Selen gegenüber Kupfer oder Quecksilberoxyd die Veraschungszeit um 15 Minuten kürzt. Bei extrem langer Veraschungszeit ist jedoch die Gefahr des Stickstoffverlustes bei Selen größer als bei anderen Katalysatoren.

Allgemeines über Katalysatoren.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Wirkung von Katalysatoren haben G. BREDIG und I. W. BROWN³⁵ angestellt. Die Autoren haben bei der Veraschung von Naphthalin und Anilin die Reaktionsgeschwindigkeit mit und ohne Zusatz von Katalysatoren bestimmt. Es wurde die Zeit gemessen, in welcher aus einer bestimmten Menge der Substanz die gleiche Gasmenge an Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd entwickelt wurde. Die untersuchten Katalysatoren (ihren Wirkungswerten nach geordnet) waren 1. Quecksilber, 2. Kupfer, 3. Eisen, 4. Nickel, 5. Kaliumsulfat, 6. Kobalt, 7. Magnesium, 8. Phosphorpentoxyd, 9. Mangan, 10. Cadmium. Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd scheinen keine Katalysatoren zu sein, sondern nur die Reaktionstemperatur zu erhöhen. Für die Geschwindigkeit einer Reaktion ist jedoch die Natur des Katalysators und die der angewandten Substanz maßgebend. So beschleunigt Kupfer die Oxydation von Anilinsulfat weitaus besser als die von Naphthalin. Andererseits beschleunigt ein Gemisch von Quecksilbersulfat und Kupfersulfat die Oxydation des Anilins stärker, als sich aus der Wirkung der beiden Komponenten berechnet.

Oxydationsmittel.

Zum rascheren und vollkommeneren Abschluß wurden Oxydationsmittel wiederholt in Anwendung gebracht. Abgesehen von den in der Originalmethode KJELDAHL's verwendeten Kaliumpermanganat ist die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd am häufigsten. KLEEMANN³⁶ befeuchtet die aufzuschließende Substanz mit Wasser-

³³ C., 1932, I, 2980.

³⁴ C., 1932, I, 2980.

³⁵ Ztschr. physik. Chem., 46, 502, C., 1904, I, 494.

³⁶ C., 1922, II, 846.

stoffsuperoxyd, verhütet dadurch das Auftreten von Schwefeldioxyd und anderer Gase während der Veraschung und verhütet somit das lästige Schäumen; gleichzeitig wird die Analysendauer um 75% gekürzt. ROBERT HEUSS³⁷ verwendete die Methode nach KLEEMANN im Brauereilaboratorium, bestätigt die Erfahrungen und empfiehlt die Methode. SVEN LILJEWALL³⁸ hat die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls als bequem und zweckmäßig bezeichnet. AKIJI FUJITA und SCHIRO KASAHARA³⁹ verwenden zur Zerstörung der organischen Substanzen nur Schwefelsäure, Kaliumsulfat und Wasserstoffsuperoxyd.

Als energisch wirkendes Oxydationsmittel wurde Persulfat erstmalig von DAKIN⁴⁰ verwendet. I. MILBAUER⁴¹, welcher gleichzeitig mit DAKIN Persulfat bei der Veraschung verwendete, berichtet über sehr gute Erfolge. H. H. WILLARD und W. E. CAKE⁴² setzen das Persulfat erst zu, wenn die Veraschungsflüssigkeit wasserfrei geworden ist. SAN YIN WONG⁴³ fand, daß der Zusatz von Persulfat die Zerstörung der organischen Substanz auf ein Drittel kürzt. Das Verfahren hat sich bei der Stickstoffbestimmung nach FOLIN als nützlich erwiesen, da selbst schwer aufschließbare Stoffe, wie Milch, keine Trübung geben.

W. F. KEATING STOCK⁴⁴ verwendet Mangan-Superoxyd bei der Veraschung und findet, daß sich alle Substanzen damit richtig analysieren lassen. MARTIN KRÜGER⁴⁵ oxydiert mit einer hinreichenden (berechneten Menge) Kaliumbichromat. Das Ende der Reaktion wird an der rein grünen Farbe des Gemisches erkannt.

Mikroanalytik. FRITZ PILCH⁴⁶, welcher die Mikro-KJELDAHL-Bestimmung zuerst durchführte, verwendete zur Veraschung für 1 ccm Schwefelsäure ein Kriställchen Kaliumsulfat und ein

³⁷ Ztschr. angew. Chem., **36**, 218 (1923).

³⁸ C., **1923**, II, 603.

³⁹ C., **1932**, I, 1270.

⁴⁰ C., **1902**, II, 477.

⁴¹ Ztschr. analyt. Chem., **42**, 725 (1903).

⁴² C., **1921**, II, 534.

⁴³ C., **1923**, II, 1204.

⁴⁴ Ztschr. analyt. Chem., **32**, 237 (1893).

⁴⁵ B., **27**, 1633 (1894).

⁴⁶ Monatsh. Chem., **32**, 21 (1911).

Tröpfchen Quecksilber. FRITZ PREGL⁴⁷ nimmt eine kleine Messerspitze eines Gemisches von drei Teilen Kupfersulfat und einen Teil Kaliumsulfat; zur rascheren Veraschung wird Perhydrol angewendet, bei Veraschung mit Eiweißkörpern Quecksilber, bzw. Quecksilbersalze.

Die Verwendung kleiner Mengen Kaliumsulfat kommt, wie aus den Erfahrungen der Makroanalyse hervorgeht, für eine katalytische Wirkung nicht in Betracht. Der Vorteil der GUNNING'schen Methode liegt in der Anwendung einer größeren Menge Kaliumsulfat, um den Siedepunkt zu erhöhen. A. ELEK und K. SOBOTKA⁴⁸ verwenden zur Veraschung (bei Anwendung von 100 mg Glukose als Reduktionsmittel) für 3 ccm Schwefelsäure 1 g Kaliumsulfat und eine kleine Menge Kupfersulfat. Für die Mikroanalyse dürfte sich das von A. C. ANDERSEN und B. NORMAN JENSEN⁴⁹ angegebene Gemisch bestens empfehlen. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers läßt sich ein Filter von 0,6 g mit dem zur Analyse bestimmten Niederschlag (getrocknet) mit 2 bis 3 ccm Schwefelsäure, 1 g Kaliumsulfat und 0,1 g Quecksilberacetat innerhalb einer Stunde vollkommen veraschen; die Kohle verschwindet schon nach 30 Minuten. Die Verwendung von Quecksilber als Katalysator im Verein mit dem Zusatz von Kaliumsulfat nach GUNNING ist nach den eingehenden Untersuchungen von C. ARNOLD und K. WEDEMEYER⁵⁰ sowie S. P. L. SÖRENSEN und A. C. ANDERSEN⁵¹ direkt erforderlich, wenn Substanzen mit ringförmig gebundenen Stickstoffatomen oder solche, deren Konstitution eine solche Ringschlußbildung zuläßt, richtig analysiert werden sollen.

Destillation.

Das Übertreiben des Ammoniaks in die vorgelegte Säure kann nach drei Methoden durchgeführt werden: 1. Durch direkte Destillation aus dem Zersetzungskolben; 2. durch Wasserdampfdestillation, und 3. durch Übertreiben mit Hilfe eines Luftstromes.

⁴⁷ Die quantitative organische Mikroanalyse, Verlag J. Springer, Berlin, III. Aufl. 1929.

⁴⁸ Journ. Amer. chem. Soc., 48, 501 (1926); C., 1926, I, 2724.

⁴⁹ Ztschr. analyt. Chem., 83, 114 (1931).

⁵⁰ l. c.

⁵¹ l. c.

Die Destillation direkt aus dem an die Destillationsapparatur angeschalteten Zersetzungskolben, wie sie von KJELDAHL angewandte wurde, ist in der Makroanalyse in den meisten Fällen beibehalten worden. Sie bringt den Nachteil mit sich, daß die konz. Salzlösung, aus welcher das Ammoniak destilliert wird, leicht Siedeverzüge verursacht. KJELDAHL benützte zur Vermeidung des Siedeverzuges Zinkspäne. In vielen späteren Veröffentlichungen über die KJELDAHL-Bestimmung wird auf die durch das Stoßen der Lösung verursachten Schwierigkeiten hingewiesen. Zur Verhinderung des Siedeverzuges wurde der Zusatz von Zinkstaub, Graphit und Talk empfohlen. A. WOLF-JOACHIMOWITZ⁵² vermeidet Ammoniakverluste, indem sie die Säure mit 38 Bé starker Lauge unterschichtet und erst nach Anschluß an die Destillationsapparatur durchmischt. FRITZ PREGL⁵³ hat an der Makroapparatur ein Quecksilberventil angebracht, um bei den während der Destillation auftretenden Druckschwankungen das Zurücksaugen der Säure zu verhindern. IVAR BANG und K. O. LARSSON⁵⁴ führen das Stoßen auf die Verwendung von Natronlauge zurück und nehmen daher zur Neutralisation, bezw. Alkalisierung Kalilauge. Die Destillation wurde abgebrochen, sobald Kaliumsulfat auszukristallisieren beginnt. ROBERT HOTTINGER⁵⁵ setzt zur Destillation Alkohol zu, welcher das gesamte Ammoniak mitführt. Die Destillation kann unter diesen Bedingungen bereits abgebrochen werden, wenn das Wasser zu sieden beginnt. Das Stoßen wird dadurch vermieden.

Die völlige Verhinderung des Siedeverzuges ist durch die Anwendung der Wasserdampfdestillation oder die Anwendung eines Luftstromes gegeben. W. F. KEATING-STOCK⁵⁶ benützt bereits 1893 eine Apparatur mit Wasserdampfdestillation. DAFERT⁵⁷ empfiehlt ebenfalls die Wasserdampfdestillation, um das Stoßen der Lösung zu vermeiden, desgleichen JESSE GREEN⁵⁸. F. PILCH⁵⁹ führte die erste Mikro-KJELDAHL-Bestimmung ohne Wasserdampfdestil-

⁵² C., 1917, I, 690.

⁵³ Ztschr. analyt. Chem., 38, 166, C., 1899, I, 948.

⁵⁴ Biochem. Ztschr., 51, 193 (1913).

⁵⁵ Biochem. Ztschr., 60, 345 (1914).

⁵⁶ Ztschr. analyt. Chem., 32, 237 (1893).

⁵⁷ Ztschr. analyt. Chem., 35, 216 (1896).

⁵⁸ C., 1931, II, 1322.

⁵⁹ M., 32, 11 (1911).

lation durch. F. PREGL⁶⁰ hat dann für die Mikro-KJELDAHL-Bestimmung die Wasserdampfdestillation eingeführt, die bisher beibehalten wurde. Die Apparatur PREGL's wurde später von PARNAS-WAGNER⁶¹ in vorteilhafter Weise verbessert. Bei der Wasserdampfdestillation muß dafür Sorge getragen werden, daß das Flüssigkeitsvolumen durch den kondensierenden Dampf nicht zu sehr anwächst. Ursprünglich wurden die Destillationskolben geheizt, um das Flüssigkeitsvolumen konstant zu halten. Bei der Apparatur von PARNAS-WAGNER wurde später der Destillationskolben mit einem Vakuummantel umgeben, um den Wärmeverlust nach außen zu vermindern und die Heizung zu ersparen. Die Konstanz des Flüssigkeitsvolumens wird dadurch nicht erreicht, eine geringe Zunahme des Flüssigkeitsvolumens durch kondensierten Dampf ist unvermeidlich. Es kann sogar vorkommen, daß unzulässig große Flüssigkeitsmengen sich ansammeln, vor allem dann, wenn zur Veraschung eine größere Menge Schwefelsäure verwendet wurde (ELEK und SOBOTKA), wodurch auch mehr Lauge gebraucht wird und somit von Anfang an schon eine größere Flüssigkeitsmenge vorliegt. F. A. HOPPE-SEYLER⁶² hat diesen Nachteil dadurch behoben, daß er den Mantelraum nicht mehr evakuiert, sondern von Wasserdampf durchströmen läßt und durch eine Verbindungsröhre den Wasserdampf dann durch die Flüssigkeit leitet. Der Mantel hat einen verschließbaren Abfluß. K. SCHARRER⁶³ hat einen Makrodestillationsapparat angegeben, welcher analog dem von PREGL für die Mikroanalyse geschaffenen Apparat gebaut ist. A. C. ANDERSEN und B. N. JENSEN⁶⁴ haben dagegen den in der Makroanalyse verwendeten Apparat (ohne Wasserdampfdestillation) in den Mikrostil übertragen. Eine Apparatur, die eine besonders genaue Bestimmung der Stickstoffmenge nach KJELDAHL zuläßt, (0,006 mg) hat J. W. CAVETT⁶⁵ beschrieben.

B. SJOLLEMA und C. W. G. HETTERSCHY⁶⁶ haben angegeben, daß bei der Wasserdampfdestillation (Apparat nach BANG) Flüs-

⁶⁰ Die quant. organ. Mikroanalyse, Verl. J. Springer, Berlin, III. Aufl., 1929.

⁶¹ Biochem. Ztschr., **125**, 253 (1921).

⁶² C., **1932**, I, 2870.

⁶³ C., **1931**, I, 1795.

⁶⁴ Ztschr. analyt. Chem., **83**, 114 (1931).

⁶⁵ C., **1932**, II, 1330.

⁶⁶ Biochem. Ztschr., **84**, 359 (1917).

sigkeitsteilchen nebelartig mitgerissen werden und zur Titration gelangen. Sie haben daher die Wasserdampfdestillation wieder aufgegeben und arbeiten mit direkter Destillation unter Anwendung eines Sicherheitsaufsatzes und Zinkstücken zur Verhinderung des Siedeverzuges. IVAR BANG⁶⁷ weist die Angaben der beiden Autoren zurück, da im Destillationskolben eine mindestens 10% ige Lauge vorliegt und die durch das Überspritzen selbst kleinster Flüssigkeitsmengen (0,001 ccm) hervorgerufenen Störungen größer sein müßten als die Fehler, welche die beiden Autoren beobachteten. BANG erblickt die Vorteile der Wasserdampfdestillation im raschen Übergehen des Ammoniaks, im regelmäßigen Kochen der Lösung, und schließlich in dem Umstande, daß ein Auftrocknen des Kolbeninhaltes nicht eintreten kann.

Die Übertreibung des Ammoniaks aus der alkalischen Lösung in die vorgelegte Säure kann ebensogut wie durch eine Destillation durch einen Luftstrom besorgt werden. So beschrieb PHILIP ADOLF KOBER⁶⁸ einen Apparat zum Übertreiben des Ammoniaks im Luftstrom, desgleichen F. E. WESTON und R. H. ELLIS⁶⁹. JOHN SEBELIEN, A. BRYNILDSEN und O. HAAVARDSHOLM⁷⁰ benützen den Luftstrom bei Zimmertemperatur. J. KAHN⁷¹, welcher über Erfahrungen mit der KJELDAHL-Bestimmung in der Lederindustrie berichtet, verwendet zum Übertreiben von Ammoniak einen Luftstrom bei Wasserbadtemperatur. EMIL ABDERHALDEN und ANDOR FODOR⁷² benützen bei einer vereinfachten Apparatur für die Mikro-KJELDAHL-Bestimmung ebenfalls den Luftstrom.

Einen wesentlichen Punkt bei der Übertreibung des Ammoniaks, gleichgültig nach welcher Methode sie durchgeführt wird, bildet die Fällung des als Katalysator verwendeten Quecksilbers. Ohne Fällung des Quecksilbers ist eine quantitative Übertreibung des Ammoniaks kaum möglich, da sich die gebildeten Quecksilberamidoverbindungen nicht so glatt zerlegen lassen. Aus diesem Grunde hat, wie schon früher hervorgehoben, WILFART⁷³ auf die Anwendung

⁶⁷ Biochem. Ztschr., 88, 416 (1918).

⁶⁸ C., 1908, II, 1122.

⁶⁹ C., 1909, II, 1590.

⁷⁰ C., 1909, II, 862.

⁷¹ C., 1920, IV, 696.

⁷² Ztschr. physiol. Chem., 98, 190 (1916/17).

⁷³ C., 1885, 17.

des Quecksilbers verzichtet. A. STUTZER⁷⁴ verwendete als erster Natriumsulfid zur Fällung des Quecksilbers vor der Destillation. C. ARNOLD und K. WEDEMEYER⁷⁵ halten den Zusatz von Alkalisulfid für überflüssig, wenn bei der Destillation an Stelle von Zinkkörnern (Siedeverzug) Zinkstaub angewendet wird. MAQUENNE und ROUX⁷⁶ haben erstmalig das Quecksilber nicht als Sulfid, sondern mittels Natriumhyposulfit (Natriumthiosulfat) als Metall gefällt. C. NEUBERG⁷⁷ hat ebenfalls Natriumthiosulfat als Fällungsmittel für das Quecksilber vorgeschlagen, später Kaliumxanthogenat. E. SALKOWSKI⁷⁸ verwendet eine 20%ige Lösung von Natriumthiosulfat, welche er der Lauge zugibt; für 0,5 bis 0,6 g Quecksilberacetat ungefähr 10 ccm der Thiosulfatlösung. C. F. DAVIS und M. WISE⁷⁹ haben beobachtet, daß nur die schwarze Quecksilberfällung richtige Stickstoffwerte ergeben kann; andere Farbtöne weisen auf unvollständige Fällung hin und haben zu niedere Stickstoffwerte zur Folge. Nach eigener Erfahrung des Verfassers ist bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen die Fällung des Quecksilbers mit Natriumsulfid verlässlicher als mit Natriumthiosulfat. In solchen Fällen beobachtet man bei Anwendung von Natriumthiosulfat, daß das vollkommen schwarz gefällte Quecksilber in der Hitze allmählich wieder in Lösung geht und die Flüssigkeit die rotbraune Farbe der Ferrisalze annimmt.

Bestimmung des Ammoniaks.

Für die Bestimmung des Ammoniaks steht eine Reihe verschiedener Methoden in Verwendung. Die Bestimmung kann maßanalytisch erfolgen, und zwar: 1. Acidimetrisch, 2. jodometrisch, 3. oxydimetrisch und 4. mittels Formaldehyd. Außer diesen Methoden ist noch die kolorimetrische Bestimmung (Nesslerisation) in Anwendung.

Acidimetrische Bestimmung: Die acidimetrische Bestimmung, die direkte Titration der vorgelegten Säure, ist die einfachste aller Bestimmungsformen. Sie wird in der überwiegen-

⁷⁴ C., 1889, 34.

⁷⁵ Ztschr. analyt. Chem., 31, 525 (1892).

⁷⁶ C., 1899, I, 948.

⁷⁷ C., 1902, I, 1251; Biochem. Ztschr., 24, 435 (1910).

⁷⁸ Ztschr. physiol. Chem., 57, 523 (1908).

⁷⁹ C., 1931, II, 3365.

den Zahl der Fälle angewendet, wenn auch KJELDAHL in seiner Veröffentlichung die jodometrische Bestimmung vorgeschlagen hat. Für die acidimetrische Bestimmung gelangt eine Reihe von Indikatoren in Anwendung: B. PROSKAUER und M. ZÜLZER⁸⁰ versuchten Kongolösung, Rosolsäure, Cochenille, Methylorange als Indikatoren und fanden diese als gut geeignet. E. ABDERHALDEN und A. FODOR⁸¹ wenden alizarinsulfosaures Natrium an. S. KÜHNEL-HAGEN⁸² verwendet bei der Bestimmung kleiner Ammoniakmengen im Süßwasser Methylrotbromthymol als Indikator. Für die Mikro-KJELDAHL-Bestimmung hat F. PILCH⁸³ Jodeosin verwendet. Er benützte eine Lösung von 2 mg im Liter wasserhaltigen Äther gelöst und setzte für eine Titration 2 ccm dieser Lösung zu. Der Autor verzichtete auf die Anwendung von Lackmus oder Methylrot, weil infolge der Abgabe von Alkali durch das Glas mit diesen Indikatoren keine befriedigenden Resultate erzielt wurden. Er hält jedoch diese Indikatoren bei Verwendung widerstandsfähigen Glases für geeignet. F. PREGL⁸⁴ brachte für die Mikro-KJELDAHL-Bestimmung das Methylrot in Anwendung. W. BOLIVAR-BYERS⁸⁵ empfiehlt, an Stelle von Methylrot Natriumalizarinsulfonat in Alkohol gelöst, welches dem Methylrot völlig gleichwertig ist.

Eine Abänderung des acidimetrischen Titrationsverfahrens stellt die Anwendung von Borsäure dar. L. W. WINKLER⁸⁶ fängt das Ammoniak über Borsäure auf, welche eine so schwache Säure ist, daß sie von Indikatoren, wie Methylorange, Kongorot usw., nicht angefärbt wird, somit das aufgefangene Ammoniak direkt titriert werden kann. NORMAN M. STOVER und REUBEN B. SANDIN⁸⁷ machen ebenfalls von diesem Prinzip Gebrauch. J. D. INGLE⁸⁸ verwendet eine borsäurehaltige Methylrotlösung, die nach der Destillation direkt mit eingestellter Säure titriert werden kann.

Eine acidimetrische Bestimmung, bei welcher die Destillation

⁸⁰ C., 1890, I, 142.

⁸¹ Ztschr. physiol. Chem., 98, 190 (1916/17).

⁸² C., 1931, I, 3377.

⁸³ M., 32, 21 (1911).

⁸⁴ l. c.

⁸⁵ C., 1932, II, 576.

⁸⁶ Ztschr. angew. Chem., 26, 231 (1913).

⁸⁷ C., 1932, II, 900.

⁸⁸ C., 1932, II, 576.

des Ammoniaks entfallen kann, beschreibt PAUL SORS⁸⁰. Die Ammonsalzlösung wird zunächst unter Anwendung von Methylorange oder besser p-Nitrophenol genau neutralisiert, dann ein gemessener Überschuß an Lauge zugegeben, das Ammoniak verköcht und der Überschuß der Lauge zurücktitriert.

Jodometrische Bestimmung. Bei der jodometrischen Bestimmung wird die gemessener Menge vorgelegter Säure nach der Aufnahme von Ammoniak mit Jodkalium und Kaliumjodat versetzt, das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Wie bei der acidimetrischen Bestimmung, ergibt sich aus der Differenz der vorgelegten Säure und dem Thiosulfatverbrauche die Menge Ammoniak. Die jodometrische Bestimmung wurde von KJELDAHL vorgeschlagen und neben der acidimetrischen Bestimmung vielfach verwendet. Im besonderen kommt diese Methode für die mikroanalytische Bestimmung kleiner Stickstoffmengen in Frage, da sie eine genaue Titration mit sehr verdünnten Maßlösungen gestattet. IVAR BANG⁸⁰ hat die Methode vorteilhaft für die Mikrobestimmung von Blutbestandteilen angewendet. O. GERNGROSS und W. E. SCHAEFER⁹¹ haben die BANG'sche Methode im gerbereitechnischen Betrieb mit sehr gutem Erfolg verwendet. M. KOCHMANN⁹² findet wegen des täglichen Herstellens einer $n/100$ -Thiosulfatlösung und wegen des Nachbläuens der Lösungen bei der Titration die jodometrische Methode nachteilig und titriert acidimetrisch mit Cochenille als Indikator.

Oxydimetrische Bestimmungen. H. H. WILLARD und W. E. CAKE⁹³ vermeiden die Destillation des Ammoniaks. Zur Titration wird die Lösung in der Kälte mit Lauge neutralisiert (Indikator), dann mit einer gemessenen überschüssigen Menge Natriumhypobromit versetzt, welche das Ammoniak zu Stickstoff oxydiert. Nach 5 Minuten wird das überschüssige Hypobromit jodometrisch bestimmt. FRIEDRICH RAPPA-

⁸⁰ C., 1932, I, 2355.

⁹⁰ Biochem. Ztschr., 49, 19 (1913).

⁹¹ Ztschr. angew. Chem., 36, 391 (1923).

⁹² Biochem. Ztschr., 63, 479 (1914).

⁹³ C., 1921, II, 534.

PORT⁹⁴ destilliert bei der Reststickstoffbestimmung im Serum, bzw. Vollblut das Ammoniak ab (PARNAS-WAGNER), fängt jedoch das Ammoniak über Natriumhypobromitlösung auf, deren Überschuß jodometrisch gemessen wird. TORSTEN TEORELL⁹⁵ bestimmt das Ammoniak in schwach alkalischer Hypobromitlösung und titriert den Überschuß mit einer sauren Lösung von Naphthylrot (Benzolazo α naphthylamin). Die Methode wird speziell für die Bestimmung kleiner Stickstoffmengen (0,001 bis 0,020 mg) angegeben. AKIJI-FUJITA und SHIRO KASAHARA⁹⁶ destillieren bei der KJELDAHL-Bestimmung nicht, sondern neutralisieren die Veraschungslösung, versetzen dann mit Hypobromit und bestimmen entweder den Stickstoff manometrisch nach MARBURG oder titrieren das überschüssige Hypobromit jodometrisch. Eine andere Art der oxydimetrischen Bestimmung führte B. J. LEWY⁹⁷ durch. Er versetzte die Lösung von Ammonsalzen, bzw. Ammoniak mit Bromwasser (bei Gegenwart von Natriumbicarbonat), oxydiert das Ammoniak direkt zu elementarem Stickstoff; Nitratbildung tritt nicht ein. Das überschüssige Brom wird nach Zufügen von Kaliumjodid und Schwefelsäure jodometrisch bestimmt. M. L. TSCHPELEWETZKI, S. I. POSDNJAKOWA und R. D. FAJN⁹⁸ bemerken, daß bei der Methode von LEWY infolge der Kohlensäureentwicklung beim Ansäuern Bromverluste entstehen können. An Stelle von Bicarbonat werden Pufferlösungen von Phosphaten vorgeschlagen.

Ammoniaktitration mittels Formaldehyd. A. RONCHÈSE⁹⁹ versetzt neutrale Ammoniumsalzlösungen mit überschüssigem Formaldehyd, wodurch die gesamte Säure in Freiheit gesetzt wird und direkt titriert werden kann. Auch diese Methode ermöglicht es, bei der KJELDAHL-Bestimmung die Destillation des Ammoniaks zu umgehen. HUGH GARNER-BENETT¹⁰⁰, welcher über KJELDAHL-Bestimmung bei Haut- und Ledersubstan-

⁹⁴ C., 1932, II, 747.

⁹⁵ C., 1932, II, 900.

⁹⁶ C., 1932, I, 1270.

⁹⁷ C., 1931, II, 278.

⁹⁸ C., 1931, II, 278.

⁹⁹ C., 1907, II, 1115.

¹⁰⁰ Journ. Soc. Chem. Ind., 28, 291/92; C., 1909, I, 1612.

zen berichtet, verwendet die Methode RONCHÈSE. V. COLOBRARO¹⁰¹ empfiehlt die Methode RONCHÈSE; beim Aufschluß soll nach seinen Erfahrungen keine Phosphorsäure verwendet werden. E. SORRENTINO¹⁰² titriert ebenfalls Ammoniumsalze unter Zusatz von Formalin, gibt einen Tropfen Phenolphthalein dazu und titriert unter ständigem Schütteln mit $n/5$ -Bariumhydroxydlösung bis zur bleibenden Rötung.

Neßlerisation. Zur colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks wird das Destillat in einer Meßflasche über Salzsäure aufgefangen, dann mit NESSLER'schem Reagens versetzt und die Lösung gegen eine Standardlösung colorimetriert. O. FOLIN und CH. J. FARMER¹⁰³ haben diese Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes im Harn zur Anwendung gebracht. B. SJOLLEMA und C. W. G. HETTERSCHY¹⁰⁴ ziehen im allgemeinen die Ammoniaktitration der Neßlerisation vor. D. ACÉL¹⁰⁵ arbeitet kolorimetrisch unter Anwendung von NESSLER's Reagens, ermittelt jedoch die Konzentration der Lösung an Ammoniak, indem er zu einer mit NESSLER's Reagens versetzten Vergleichslösung aus einer Bürette so viel Ammonchloridlösung zufließen läßt, bis der gleiche Farbton erreicht ist. L. N. LAPIN und W. E. KILL¹⁰⁶ wenden eine analoge Methode an wie D. ACÉL, setzen jedoch außer NESSLER's Reagens noch FEHLING'sche Lösung zu und titrieren bis zur Erreichung der Farbgleichheit.

Kjeldahlisation und Konstitution.

Die Literatur über die KJELDAHL-Methode erfährt durch eingehende Untersuchungen über den Zusammenhang der Konstitution eines Körpers und seinem Verhalten bei der KJELDAHL-Bestimmung eine wertvolle Bereicherung. CARL ARNOLD und

¹⁰¹ C., 1931, II, 1169.

¹⁰² C., 1931, II, 279.

¹⁰³ C., 1912, II, 760.

¹⁰⁴ Biochem. Ztschr., 84, 359 (1917).

¹⁰⁵ Biochem. Ztschr., 121, 120 (1921).

¹⁰⁶ C., 1932, I, 261.

KONRAD WEDEMEYER¹⁰⁷ untersuchten viele Stickstoffverbindungen, nach Gruppen geordnet. Zunächst wurden Substanzen untersucht mit Stickstoff in ringförmiger Bindung, dann solche, welche mit Stickstoffatomen verkettete Gruppen enthalten und schließlich verschiedenartige Stickstoffverbindungen. Aus dem Ergebnis dieser umfangreichen Untersuchung glauben die Verfasser den Schluß ziehen zu dürfen, daß Substanzen, welche nach der Methode GUNNING-ARNOLD (Anwendung von Kaliumsulfat, Quecksilber und Kupfer) höhere Stickstoffwerte ergeben als ohne Anwendung der Katalysatoren, den Stickstoff in ringförmiger Bindung enthalten dürften. Bei Verbindungen, welche mehrere Stickstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, gelingt es nur in manchen Fällen, allen Stickstoff in Ammoniak überzuführen. Die Überführbarkeit des Stickstoffes in Ammoniak dürfte nach Ansicht der Verfasser davon abhängen, ob die Stickstoffatome nebeneinander oder getrennt voneinander liegen. S. P. L. SÖRENSEN und A. C. ANDERSEN¹⁰⁸, welche das Verhalten physiologischer Substanzen bei der KJELDAHL-Bestimmung prüften, fanden bei Lysin und Lysinsubstitutionsprodukten nach der GUNNING-ARNOLD'schen Methode ebenfalls höhere Stickstoffwerte als nach der Originalmethode KJELDAHL's. Sie erweitern daher die Auffassung von ARNOLD und WEDEMEYER dahin, daß nicht nur Substanzen mit ringförmiger Bindung der Stickstoffatome, sondern auch solche, deren Konstitution eine Ringschlußbildung zuläßt, durch ein verschiedenes Verhalten bei der Kjeldahlisation (mit und ohne Anwendung von Katalysatoren) gekennzeichnet sind.

B. M. MARGOSCHES und E. VOGEL¹⁰⁹ haben eingehende Untersuchungen über das Verhalten von Nitrosubstitutionsprodukten (ohne Anwendung einer Reduktion) bei der KJELDAHL-Bestimmung durchgeführt. Es zeigt sich, daß von den drei Isomeren der Mononitrophenole nur die Orthosubstitutionsprodukte richtige Stickstoffwerte ergeben, so daß dieses Verhalten direkt zur Kennzeichnung der Isomeren herangezogen werden kann.

Die meta- und para-Substitutionsprodukte geben ohne Anwendung von Kaliumsulfat höhere Stickstoffwerte als mit Zusatz von

¹⁰⁷ Ztschr. analyt. Chem., **31**, 525 (1892).

¹⁰⁸ Ztschr. physiol. Chem., **44**, 429 (1915).

¹⁰⁹ B. **52**, 1992 (1919); B. **55**, 1380 (1922).

Kaliumsulfat (GUNNING). Bei der stufenweisen Kjeldahlisation von o-Nitrobenzoesäure und o-Nitrophenol ist schon im Stadium der ersten Bräunung der größte Teil des Stickstoffes umgesetzt; in der Periode der heftigsten Reaktion ist die Umsetzung nahezu quantitativ. Das Verhalten der p-Nitrobenzoesäure ist dagegen prinzipiell verschieden. Katalysatoren, wie Quecksilber und Kupfer, wirken derart, daß bei der p-Nitrobenzoesäure fast der gesamte Stickstoffgehalt erfaßt wird. m-Nitrobenzoesäure verhält sich ähnlich der p-Nitrobenzoesäure. Durch die Gegenwart von Kaliumsulfat wird die Wirkung des Kupfers nicht behindert, die des Quecksilbers dagegen sehr. Versuche mit m- und p-Nitrozimtsäure zeigen, daß bei Substanzen mit der Carboxylgruppe in der Seitenkette der günstige Einfluß auch bei der m- und p-Nitroverbindung besteht.

Anwendungsbereich.

Das Bestreben, die vorzügliche Methode KJELDAHL's, welche die Durchführung von Serienbestimmungen ermöglicht, auf die verschiedenen Zweige analytischer Untersuchungen anzuwenden, machten es erforderlich, für jene Klasse von Stoffen, welche nach der ursprünglichen Methode nicht analysierbar sind, besondere Modifikationen zu schaffen.

KJELDAHL hat, wie schon früher bemerkt, die Methode als für alle organischen Stoffe brauchbar angegeben, mit Vorbehalten in bezug auf Verbindungen mit Oxyden des Stickstoffes, den Cyanverbindungen und einigen Alkaloiden. F. W. DAFERT¹¹⁰ hat auf Grund seiner Untersuchungen folgenden Anwendungsbereich angegeben: Stoffe, welche nach der KJELDAHL-Methode ohne Vorbehandlung analysiert werden können, sind alle Amide und Ammoniumbasen, Pyridin- und Chinolinkörper, Alkaloide, Bitterstoffe, Eiweißkörper und verwandte Substanzen, höchstwahrscheinlich auch Indolabkömmlinge. Als Substanzen, die nicht direkt analysiert werden können, wurden bezeichnet alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Amidoazokörper, Verbindungen der Salpetersäure und salpetrigen Säure, Hydrazin- und Cyanverbindungen. Durch die früher erwähnten Untersuchungen von C. ARNOLD und

¹¹⁰ Ztschr. analyt. Chem., **27**, 222 (1888).

K. WEDEMEYER, bezw. S. P. L. SÖRENSEN und A. C. ANDERSEN wird vorstehende Angabe dahin berichtigt, daß Substanzen mit ringförmig gebundenem Stickstoff und solchen, welche eine Ringschlußbildung zulassen, nur bei Anwendung von Katalysatoren richtig analysiert werden können. Bei Substanzen mit mehreren ringförmig gebundenen Stickstoffatomen ist die richtige Analyse der Stoffe nicht gesichert: z. B. läßt sich Antipyrin weder nach der Originalmethode noch nach irgendeiner der bestehenden Modifikationen richtig analysieren.

Mit Versuchen, die für die KJELDAHL-Bestimmung nicht zugänglichen Substanzen mit Oxyden des Stickstoffes durch Reduktion für diese Bestimmung geeignet zu machen, wurde bald nach der Einführung der neuen Methode begonnen. J. H. STEBBINS¹¹¹ versuchte die Analyse von Nitro- und Azokörpern durch Zusatz von Sand und Zucker. ALEXANDER VON ASBÓTH¹¹² erhielt durch Zusatz von Zucker bei Nitrokörpern und Cyanverbindungen richtige Resultate. Für Nitrate verwendet er zweckmäßiger den Zusatz von Benzoesäure, die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nachträglich wieder zerstört werden muß. Die Methode von ASBOTH wurde in neuerer Zeit von A. ELEK und H. SOBOTKA¹¹³ als Mikromethode ausgearbeitet. Die Autoren analysieren organische Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen, indem sie die Mikroeinwaage (3 bis 7 mg Substanz) mit 3 ccm konz. Schwefelsäure, 1 g Kaliumsulfat, ein kleines Kriställchen Kupfersulfat und 100 mg Glukose veraschen. Diese Mikromethode ergibt (nach eigenen Erfahrungen des Verfassers) sehr zufriedenstellende Resultate. Bei Alkaloiden verascht ASBOTH nur mit Zusatz von Katalysatoren (WILFARTH). MAX JODLBAUER¹¹⁴ findet das Verfahren von ASBOTH als unsicher und benützt bei der Analyse von Nitraten Phenol und Zinkstaub. Das Phenol, als leicht nitrierbarer Stoff, soll die freie Salpetersäure binden, das Zink als Reduktionsmittel die entstandene Nitroverbindung in die Amidverbindung überführen. C. ARNOLD¹¹⁵ wendet bei der Methode von ASBOTH Kataly-

¹¹¹ C., 1885. 585.

¹¹² C., 1886. 161.

¹¹³ Journ. Amer. chem. Soc., 48, 501 (1926); C., 1926, I, 2724.

¹¹⁴ C., 1886, 433.

¹¹⁵ C., 1886. 858.

satoren an (Quecksilber, Kupfer) und findet die Oxydation mit Kaliumpermanganat entbehrlich. F. MARTINOTTI¹¹⁶ erhält nach der Methode von JODLBAUER bei Nitraten keine genauen Resultate und reduziert in solchen Fällen vorher mit Salzsäure und Eisenchlorür. A. STUTZER¹¹⁷ wendet die JODLBAUER'sche Methode zur Bestimmung des gesamten Stickstoffes in Düngemitteln an. Er vermischt das gesamte Material zwecks besserer Verteilung mit Gips und gibt dann Phenol, Schwefelsäure, Zink und Quecksilber zu. OTTO FÖRSTER¹¹⁸ benützt zur Reduktion von Salpetersäurestickstoff Phenolsulfonsäure und unterschwefligsaures Natrium. C. ARNOLD und K. WEDEMEYER¹¹⁹ finden bei der Analyse von Verbindungen mit Stickstoffoxyden nach der Methode von FÖRSTER die besten Resultate. Die Methode wurde auch für organische Nitrate und Nitroverbindungen erfolgreich angewendet. Für die Analyse von organischen Nitriten, ferner Nitroprussidnatrium und Pyridinnitrat erwies sich die Methode von FÖRSTER ebenso wie die von JODLBAUER und ARNOLD angegebene Methode als unbrauchbar. Das beste Ersatzmittel für das zur Reduktion verwendete Phenol war Benzoessäure und Salicylsäure. E. FRICKE¹²⁰ fand bei sorgfältiger Arbeit nach der Methode von JODLBAUER richtige Ergebnisse, nach FÖRSTER gute Resultate.

O. NOLTE¹²¹ hatte allgemeine Untersuchungen über den Einfluß des Zuckerzusatzes bei der KJELDAHL-Veraschung durchgeführt. Er findet die Wirkung des Zuckerzusatzes als belanglos bei Verbindungen, wie Anilinsulfat, Betainhydrochlorid, Ferrocyankalium, Hippursäure, Pyrrol, Senföl, Silberrhodanid, Trimethylaminhydrochlorid. Geringe unwesentliche Erniedrigungen der Stickstoffwerte durch Zusatz von Zucker wurden beobachtet bei Aceatanilid, Antipyrin (?), Harnsäure, Coffein, Silbercyanid. Bei schwer zersetzlichen Stoffen erwies sich jedoch der Zuckerzusatz als sehr förderlich, z. B. bei Diphenylamin, Methyldindol, Pyridinhydrochlorid, Tetramethylaminbromid. Bei letztgenanntem Präparate

¹¹⁶ Ztschr. analyt. Chem., **28**, 415 (1889).

¹¹⁷ C., 1889, 34.

¹¹⁸ Ztschr. analyt. Chem., **28**, 422 (1889).

¹¹⁹ Ztschr. analyt. Chem., **31**, 525 (1892).

¹²⁰ Ztschr. angew. Chem., **240** (1891); Ztschr. analyt. Chem., **32**, 240 (1893).

¹²¹ Ztschr. analyt. Chem., **54**, 259 (1915).

stieg der Stickstoffwert von 0,79% (ohne Zuckerzusatz) auf 9,07% mit Zuckerzusatz. B. PROSKAUER und M. ZÜLZER¹²² finden den Zuckerzusatz bei der Analyse von Nahrungsmitteln, Abwässern und Bodenanalysen ohne Bedeutung.

Außer den vorangehenden Methoden gibt es noch eine Reihe verschiedener Versuche zur Reduktion von Stickstoffoxydverbindungen. VINCENT EDWARDS¹²³ reduziert mit Zink- und Eisenfeile. Da Eisenfeile immer etwas Ammoniak ergibt, ist die Kontrolle des Blindwertes erforderlich. P. L. HIBBARD¹²⁴ wendet zur Bestimmung von Nitraten eine Reduktion mit Eisenpulver in der Dauer von 15 Minuten an. W. C. COPE¹²⁵ gibt zur Substanz (0,5 g) 30 ccm Schwefelsäure und 2 g Salicylsäure, nach gelindem Erwärmen werden 2 g Zinkstaub zugefügt, dann unter öfterem Umschütteln die Reaktion 24 Stunden in Gang gehalten. Erst nach dieser Zeit wird 1½ Stunden gekocht und nach dem Abkühlen 1 g Quecksilber und schließlich Kaliumsulfat zugefügt. PAUL H. M. P. BRINTON, F. M. SCHERTZ, W. G. CROCKETT und P. P. MERKEL¹²⁶ verwenden zur Bestimmung von Nitronaphthalinen einen Zusatz von Salicylsäure. M. WEIZMANN, J. YOFÉ und B. KIRZON¹²⁷ verwenden zur Reduktion von Nitrobenzolen, Nitronaphthalinen und Pikrinsäure 5 ccm rauchende Schwefelsäure (7% Anhydridgehalt), 2 g Zinkstaub, lassen mehrere Stunden, am besten über Nacht stehen und beginnen dann nach Zusatz von Kaliumsulfat und Kupfersulfat vorsichtig zu erwärmen und veraschen anschließend bis zur Entfärbung des Kolbeninhaltes. E. BOSSHARD¹²⁸ bemerkt zur Verwendung von Zink als Reduktionsmittel, daß die Lauge frei von Stickstoffverbindungen sein muß wegen der Reduktion derselben zu Ammoniak.

Die Untersuchungen BERNARD DYER's¹²⁹ geben eine wertvolle Ergänzung in der Festlegung des Anwendungsbereiches der KJELDAHL-Methode. Nach der Modifikation von GUNNING, unter gleich-

¹²² C., 1890, I, 142.

¹²³ Ztschr. analyt. Chem., 32, 239 (1893).

¹²⁴ C., 1911, I, 1155.

¹²⁵ C., 1920, IV, 215.

¹²⁶ C., 1921, IV, 889.

¹²⁷ Ztschr. physiol. Chem., 192, 70 (1930).

¹²⁸ Ztschr. analyt. Chem., 24, 199 (1884).

¹²⁹ C., 1895, II, 185.

zeitiger Anwendung von Quecksilber als Katalysator wurden richtige Analysenwerte erhalten bei Bestimmungen von Harn, Asparagin, Coffein, Indigotin, Morphin, Chinin, Strychnin, Anilin, Atropin, Diphenylamin, Acetanilid, Saccharin, Sulfamidobenzoesäure, Pyridin, Benzidin, Aldehydammoniak, Nitrosodimethylanilin. Nach der Methode von JODLBAUER (Zusatz von Phenol oder Salicylsäure und Zinkstaub) wurden bei Nitraten von Kalium, Ammonium und Harnstoff, ferner bei Nitrobenzol, Nitrosonaphthalin, Nitroanilin, Dinitrobenzol, Trinitrophenol und p-Bromchlornitrophenolkalium richtige Werte erhalten. Bei Zusatz von Zink allein geben diese Stoffe zu niedrige Zahlen. Azobenzol und Amidoazobenzol geben nach der Methode von JODLBAUER richtige Werte, nach der Methode GUNNING's zu niedrige Werte. Hydroxylamin und Acetatoxim geben nach JODLBAUER nur dann richtige Zahlen, wenn Zucker zugesetzt wird. Naphtochinoxim gibt dagegen schon nach GUNNING richtige Zahlen. Äthylcyanid und Ferrocyanalkalium lassen sich nach GUNNING richtig analysieren, Ferricyanalkalium dagegen nur nach vorangehender Reduktion mit Natriumthiosulfat. Nitroprussidnatrium, Phenylhydrazin und Osazone geben nach keiner Methode richtige Zahlen. Hydrazobenzol dagegen gibt richtige Werte (Benzidinumlagerung).

P. SISLEY und M. DAVID¹³⁰ berichten über die Anwendung des KJELDAHL-Verfahrens zur Analyse von Farbstoffen. Sie arbeiten unter Anwendung von Kupfersulfat und Kaliumsulfat und beenden die Zersetzung nach 15 bis 30 Minuten. Nach diesem Verfahren ergeben Nitro-, Nitroso-, Azo-, Azoxyverbindungen und Pyrazolone zu niedrige Werte. Flüchtige Nitroverbindungen geben nach vorangehender Sulfonierung mit Oleum richtige Werte; dieser Vorgang kann unter Umständen auch größere Verluste verursachen. Der Zusatz von Zucker und Phenol bietet manchmal gute Dienste; am wirksamsten sind Pyrogallol, Brenzcatechin und Hydrochinon. Nitroso- und Azoverbindungen geben nach Zusatz von Pyrogallol richtige Werte. p-Oxy- und p-Aminoazofarbstoffe lassen sich nach der allgemeinen KJELDAHL-Methode (ohne Zusätze) richtig analysieren. Orthooxy- und Orthoaminoazofarbstoffe geben zu niedrige Werte, offenbar durch Bildung der tautomeren Hydrazinform. Die

¹³⁰ C., 1929, II, 460.

Wirkung der Zusätze von Pyrogallol und Brenzcatechin erklären sich die Autoren durch die Annahme, daß die Schwefelsäure durch diese Stoffe zu Schwefeldioxyd reduziert wird und dieses die Nitrogruppen reduziert; auch Phosphorsäure wirkt in diesem Sinne. Als allgemein anwendbare Reduktionsmittel bezeichnen sie Natriumhydrosulfit (bei Pyrazolonen versagt es). BŘETISLAV G. ŠIMEK¹²¹ empfiehlt ebenfalls zur Reduktion von Nitroverbindungen Alkalihydrosulfit.

B. FLEURY und H. LEVALTIER¹²² versachen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kaliumsulfat im allgemeinen eine halbe Stunde. Als schwer aufschließbar, jedoch mindestens innerhalb eineinhalb Stunden, bezeichnen sie Kreatin, Skatol, Isatin, Chinin, Piperazinhidrat, Morphin, Brucin, Strychnin, Betain, Cholin, Atropin, Tyrosin und Pyridin. Unter Anwendung von Benzoesäurezusatz gelingt die richtige Analyse von Natriumnitrat, Benzonitril, Oxim des Benzophenons, Piperidins. Nach Reduktion mit Zink konnten Pikrinsäure, m-Dinitrobenzol, Phenylhydrazin, Mannosehydrazon und Glukosazon richtig analysiert werden. Durch Anwendung von Benzoesäure und Zink gelingt die richtige Bestimmung von Semicarbazid und Semicarbazonen. Keinen vollständigen Aufschluß ergaben Antipyrin und Pyramidon. O. VILLIERS und A. MOREAU-TALON¹²³ finden beim Aufschlußverfahren mit Schwefelsäure, Kaliumsulfat und Quecksilber ebenfalls bei Antipyrin und Pyramidon zu niedere Werte. Dieselben Erfahrungen machten, wie früher bemerkt, C. ARNOLD und K. WEDEMAYER.

Ein Reduktionsverfahren, welches von den bisher besprochenen abweicht und von großem Interesse ist, hat ALFRED ECKERT¹²⁴ angegeben. Er versucht die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen mit Schwefel sesquioxyd und führt die Reduktion auf folgende einfache Weise durch. Zu einer Substanzeinwaage von 0,2 bis 0,5 g Substanz werden 15 bis 20 cem 30- bis 40%iges Oleum zugefügt, dann 0,4 g Schwefel und nun der Zersetzungskolben eine Stunde bei Wassertemperatur gehalten. Anschließend wird weiter verascht wie beim gewöhnlichen Gang.

¹²¹ C., 1932, I, 1273.

¹²² C., 1925, I, 129.

¹²³ C., 1918, II, 988.

¹²⁴ C., 1914, I, 677.

Hydrazinverbindungen bilden in bezug auf die Kjeldahlisation eine eigene Klasse. Obwohl der Stickstoff als Aminostickstoff vorliegt, lassen sich diese Verbindungen nach der Originalmethode KJELDAHL's nicht richtig analysieren. M. FLAMMAND und B. BRAGER¹³⁵ finden, daß Hydrazinverbindungen auch nach den für Nitroverbindungen üblichen Reduktionsverfahren nicht richtig analysiert werden können. I. MILBAUER¹³⁶ findet dagegen bei Reduktion mit Zink und Schwefelsäure richtige Werte bei Hydrazinverbindungen. Über gleiche Ergebnisse berichten, wie vorangehend besprochen, FLEURY und LEVALTIER. In letzter Zeit hat A. FRIEDRICH¹³⁷ ein neues Verfahren für die Mikro-KJELDAHL-Bestimmung ausgearbeitet, welches es ermöglicht, Nitro-, Nitroso-, Azo-, Hydrazinverbindungen, Cyanide usw. der Bestimmung nach KJELDAHL zugänglich zu machen. Er reduziert die eingewogene Substanz im Zersetzungskölbchen durch Kochen mit 1 cem Jodwasserstoffsäure (d. 1.7), verjagt nach der Reduktion die Jodwasserstoffsäure und verascht schließlich unter Anwendung von Kaliumsulfat und Quecksilber. Bei flüchtigen Stoffen oder solchen, welche flüchtige Spaltstücke bilden können, muß die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure im Einschlußrohr erfolgen.

Die Anwendbarkeit der KJELDAHL-Bestimmungen auf stickstoffhaltige Arsenverbindungen ist durch Analysenergebnisse von A. BINZ und C. RAETH¹³⁸ erwiesen. Die vorteilhafte Anwendung der KJELDAHL-Bestimmung auf Substanzen, welche nach der Methode von DUMAS nicht richtig analysiert werden können (Bildung schwer verbrennlicher stickstoffhaltiger Kohle), ist nicht selten. E. OTT und S. LÜDEMANN¹³⁹ berichten über einen solchen Fall in einer Arbeit „über das Chavicin des schwarzen Pfeffers“; als weiteres Beispiel sei auf die Analyse von Histonen hingewiesen, welche nach der DUMAS-Bestimmung oft bis zu 3% zu niedrige Werte ergeben, indes solche Stoffe nach KJELDAHL unter Anwendung von Quecksilber und Kaliumsulfat höhere Stickstoffwerte ergeben.

¹³⁵ B. 38, 559 (1905).

¹³⁶ Ztschr. analyt. Chem., 42, 725 (1903).

¹³⁷ A. FRIEDRICH, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien, 1933. S. 205.

¹³⁸ A., 455, 127 (1927).

¹³⁹ B. 57, 214 (1924).

BÜCHERSCHAU.

Praktikum der physiologischen Chemie. Von Prof. Dr. S. EDLBACHER. 92 Seiten. Verlag Walter De Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1932. Preis in Pappband geb. RM 4.50.

Das vorliegende Buch soll dem Studierenden der Medizin als Grundlage für seine physiologisch-chemischen Versuche dienen. Der Verfasser behandelt neben einer kurzen Wiederholung der Eigenschaften und Reaktionen der wichtigsten anorganischen Säuren die verschiedenen Gebiete der Biochemie. Nach einer ausführlichen Besprechung der Versuche über Kohlehydrate, Fette, Eiweißkörper und normale Harnbestandteile richtet der Verfasser sein besonderes Augenmerk auf das Kapitel „Katalyse und Fermente“, das nach dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft zusammengestellt ist. An die Abhandlungen über Milch und Blut reiht sich ein kleiner Abschnitt „Quantitative Untersuchungen“, in dem die Maß- und Fällungsanalyse und die Kjeldahl-Bestimmung Erwähnung findet. Die Untersuchung des Harns auf pathologische Bestandteile wird bei den einzelnen Spezialkapiteln, wie Eiweiß, Zucker usw., behandelt.

Das Praktikum ist besonders durch vortreffliche Verknüpfung der praktischen Beispiele mit theoretischen Erörterungen ausgezeichnet. Es dient dem Studenten nicht als reines Kochbuch, sondern verweist ihn durch die knappen, sehr präzisen theoretischen Erläuterungen auf den Reaktionsverlauf und die inneren Zusammenhänge der Biochemie. An geeigneten Stellen hat der Verfasser wichtige Begriffe aus der physikalischen Chemie eingeflochten.

Dieses Buch ist dem Lehrer als Grundlage für das physiologisch-chemische Praktikum und dem Studenten als Praktikumschilfe und zum Verständnis der qualitativen biochemischen Reaktionen sehr zu empfehlen.

E. SCHADENDORFF.

Medizinische Spektrophotometrie. Ausgewählte Methoden und neuere Untersuchungsergebnisse an Körperfarbstoffen und Körperflüssigkeiten. Von Priv.-Doz. Dr. LUDWIG HEILMEYER. 274 Seiten, 120 Abbildungen. Verlag Gustav Fischer, Jena 1933. Preis geheftet RM 18.—.

Die heute immer mehr zur Geltung kommende Berücksichtigung chemisch-physikalischer Betrachtungsweise medizinischer und biologischer Erscheinungen läßt die vorliegende Monographie als wertvolle Bereicherung des Schrifttums sowohl für den Kliniker als insbesondere auch für den medizinischen Chemiker erscheinen. Der Verfasser hat bei der Ausarbeitung und Zusammenstellung der verschiedenen Methoden in dankenswerter Weise an die Untersuchungen KARL

VIERODT's angeknüpft und dabei nicht nur dessen Forschungen über das Spektrum des Hämoglobins berücksichtigt, sondern auch dessen Vorarbeiten über die Definition der Farbe von Harn, Galle und Blutserum zur Grundlage weiterer Methoden und Untersuchungen genommen. Es wurde nicht nur die quantitative Ausmessung der verschiedenen in Betracht kommenden Spektren vorgenommen, sondern es wurden auch in vielen Fällen die spektrophotometrischen Daten bestimmt und damit die Möglichkeit der exakten Bestimmung der Farbstoffkonzentration geboten. Neben diesen Ergebnissen eigener Untersuchungen wurden der Vollständigkeit halber auch einzelne schon bekannte Methoden anderer Autoren mit aufgenommen, dabei aber besonderes Gewicht darauf gelegt, nur schon bewährte Methoden zu berücksichtigen und diese so ausführlich zu beschreiben, daß sich auch der Anfänger leicht dabei zurechtfinden kann.

Um nun auf die Zusammenstellung und den Aufbau der vorliegenden Schrift näher einzugehen, muß in erster Linie anerkennend bemerkt werden, daß der theoretischen Erklärung und praktischen Handhabung der Apparate für die Spektrophotometrie je ein eigenes ausführliches Kapitel gewidmet wurde. Über die Erläuterung des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes, der Begriffe „Extinktion“ und „Absorption“ gelangt der Verfasser in folgerichtigem Aufbau zu der Bestimmung der Farbstoffkonzentration, zur qualitativen Farbstoffanalyse auf spektrophotometrischem Wege und schließlich zur Aufstellung von Empfindungsspektren.

Im nächsten Kapitel wird die Praxis der verschiedenen Methoden eingehend erörtert; dabei werden nacheinander das Spektralphotometer von König & Martens, das Zeiß'sche Pulfrich- (Stufen-) Photometer sowie photographische Verfahren zur Spektrophotometrie und lichtelektrische Methoden ausführlich besprochen. Die klare und einfache Erklärung der nötigen Handgriffe in Verbindung mit deren ursächlichem Zusammenhang macht es auch dem Anfänger leicht, sich nutzbringend der verschiedenen Apparate zu bedienen.

Der nächste Abschnitt ist der Spektrophotometrie des Gesamtblutes, des Hämoglobins und der wichtigsten Hämoglobinderivate gewidmet. Ausgehend von den Grundlagen und von der Bedeutung der einzelnen optischen Daten und Verhältnisse wird die klinische Anwendung und Untersuchung des Gesamtblutes unter physiologischen und pathologischen Bedingungen besprochen. Reduziertes Hämoglobin, Co-Hämoglobin, Met-Hämoglobin und Muskelhämoglobin werden ausführlich berücksichtigt, einige weitere Hämoglobin- und Met-Hämoglobinderivate sowie einige künstliche Hämoglobine werden kurz und umfassend behandelt.

Die Abbauprodukte Hämatin und Hämin, Malariahämatin, Hämatoporphyrin bilden ein eigenes Kapitel, welches in reicher Fülle die Absorptionsspektren dieser Körper in verschiedenem Milieu und in verschiedenen Verbindungen umfaßt.

Bei der Besprechung des Blutserums wird mit den im Serum vorkommenden Farbstoffen begonnen. Dazu gehören der Gallenfarbstoff und seine Verwandten sowie die Lipochrome (Carotinoide). Erst die Kenntnis der Absorptionsverhältnisse dieser Körper bietet die nötige Voraussetzung zur Analyse der Serumfarbkurve. Unter anderem wird die Vorschrift für eine quantitative Bestimmung des

Bilirubins im Blutserum auf spektrophotometrischem Wege angegeben. Auch einige synthetische bilirubinoide Farbstoffe werden in diesem Zusammenhang besprochen. Die Spektrophotometrie des Serums selbst, die durch umfassende Untersuchungen des Verfassers bereichert wurde, bietet besonders günstige Gelegenheit, die Bedeutung optischer Untersuchungen zu erweisen, und wird daher eine ausführliche Analyse der verschiedenen Farbkurven und eingehende Diskussion der einzelnen Abschnitte des Serumspektrums geboten. Es wird gezeigt, daß pathologische Serumfarbkurven bei der klinischen Diagnose als wichtiges Hilfsmittel dienen können. Nicht unerwähnt möge die spektrophotometrische Bestimmung der Blutmenge mit Kongorot bleiben.

Der fünfte Abschnitt befaßt sich mit der Spektrophotometrie des Harns und der wichtigsten normalen und pathologischen Harnfarbstoffe. Schon bei der Untersuchung des Normalharns ergeben sich wichtige Beziehungen zur klinischen Praxis. Es sei hier nur auf Oligurie, perniziöse Anämie und hämolytischen Ikterus hingewiesen. — Zur Bestimmung von Urobilin und Urobilinogen in Harn und Stuhl wurden Methoden ausgearbeitet. Die Untersuchungen über Uroerythrin weisen auf dessen genetischen Zusammenhang mit dem Blutfarbstoff hin. — Aus dem Abschnitt über die pathologischen Harnfarbstoffe seien vor allem die quantitative Bestimmung des Koproporphyrins und des Indikans erwähnt.

Den Abschluß des Werkes bilden Untersuchungen von Galle (Duodenalsaft), **Ascites und Liquor**.

Durch die Beigabe zahlreicher „typischer Farbkurven“ und vieler Tabellen der Extinktionskoeffizienten wird einerseits das Verständnis der Ausführungen sehr erleichtert, andererseits Anreiz zu praktischer Anwendung geboten. Auch die im Anhang gebrachte Tabelle zur Ermittlung des Wertes der Extinktion aus der prozentualen Intensität des durchgehenden Lichtes sowie die beigegefügte Logarithmentafel erweisen die gute Ausstattung.

Die Reichhaltigkeit des gebrachten Stoffes sowie überhaupt die Art des Werkes bringen es mit sich, daß in erster Linie Ergebnisse von Untersuchungen und deren theoretische Auswertung stehen. Die an einzelne Kapitel angeschlossenen Beschreibungen der Methodik setzen daher auch das gründliche Studium der dargelegten Sachverhalte voraus. Der Charakter eines kompendiösen Handbuches für den Spektralanalytiker kann daher der vorliegenden Monographie meines Erachtens nicht zugesprochen werden.

M. K. ZACHERL.

The Practice of Absorption Spectrophotometry with Hilger Instruments. By F. TWYMAN with the collaboration of the staff and advisers of ADAM HILGER, Ltd. Verlag Adam Hilger, Ltd., London, N. W. 1, England, 1932. 80 Seiten. Preis 5 sh.

Das Buch stellt einen Führer in der Technik der Absorptionsmessungen im sichtbaren, ultravioletten und infraroten Gebiet des Spektrums dar. Daraus ergibt sich auch die Einteilung des Stoffes. Im einleitenden Kapitel werden das Wesen der Absorption und die Absorptionsgesetze besprochen; dann folgt die Beschreibung der Apparaturen und der Technik der Absorptions-Spektrophoto-

metrie, gesondert nach den Spektralgebieten. Die besprochenen Apparate — zum besseren Verständnis sind Abbildungen und schematische Zeichnungen in den Text eingeschaltet — sind durchwegs Instrumente der Firma Hilger in London. Ein Vergleich mit den dem gleichen Zwecke dienenden Instrumenten anderer Firmen wird nicht angestellt, weshalb die angeführten Arbeitsmethoden rein auf die Hilger-Apparate zugeschnitten sind. Es kann daher nur das Prinzipielle für die Arbeitsweise mit Instrumenten anderer Firmen verwertet werden. Im Kapitel V wird die Anwendung der photoelektrischen Methode und in den weiteren Abschnitten spezielle Anwendungsgebiete (Chemie, Biologie, Toxikologie) der Absorptions-Spektrophotometrie besprochen. Die Ausführungen sind durch zahlreiche Literaturangaben ergänzt. In einem Anhang werden schließlich noch kurz die Emissionsspektralanalyse und der Raman-Effekt erläutert.

Dem Buche ist zur Ergänzung noch ein Heft beigegeben, das eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur enthält. Im I. Teil werden in den Jahren 1922 bis 1927 veröffentlichte Arbeiten angeführt und im II. Teil solche aus den Jahren 1927 bis 1931. Der III. Teil bildet einen Nachtrag zu den Publikationen aus den Jahren 1928 bis 1931, und zwar handelt es sich hier ausschließlich um Arbeiten, die in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, in der Biochemischen Zeitschrift, im Biochemical Journal und in den Proceedings of the Royal Society B erschienen sind. Der IV. Teil enthält Literaturangaben über die Anwendung der Spektrophotometrie auf Probleme der Biochemie, Pathologie usw.

Wenn auch das Buch gänzlich auf die Erzeugnisse der Firma Hilger eingestellt ist, so muß man doch zugeben, daß es viel Interessantes bietet.

Ein beigelegter Prospekt der Adam Hilger, Ltd., London, über Apparate für die Absorptionsphotometrie enthielt den Bericht Nr. 4 vom Dezember 1932 über Spektralanalyse mit Literaturangaben von einschlägigen Arbeiten, die erst in letzter Zeit veröffentlicht wurden.

L. FUCHS.

Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Von GEORG KRÄNZLEIN. Verlag Chemie, Berlin 1932. 143 Seiten. Preis geb. RM 12.—.

Die Wiedergabe des von KRÄNZLEIN auf der Frankfurter Tagung des Vereins Deutscher Chemiker 1930 gehaltenen Vortrages ist nunmehr in einer zweiten, wesentlich erweiterten Auflage erschienen. Die vorliegende Monographie gibt nicht nur eine vollständige Zusammenstellung über die Verwendung des Aluminiumchlorids bei wissenschaftlich und technisch gleich wichtigen Synthesen zahlreicher organischer Verbindungsklassen, sondern berücksichtigt auch die allerletzten Forschungsergebnisse über den Mechanismus der durch Aluminiumchlorid katalysierten Reaktionen.

Die überaus klare und systematisch geordnete Darstellung des Tatsachenmaterials ermöglicht es, sich in kurzer Zeit mit dem Gesamtgebiet der unter Verwendung von Aluminiumchlorid durchgeführten Umsetzungen vertraut zu machen, wozu sonst ein langwieriges Studium der überaus umfangreichen und zum Teil schwer zugänglichen wissenschaftlichen und Patentliteratur notwendig ist.

Die Monographie von KRÄNZLEIN kann daher jedem Organiker und Katalysenforscher wärmstens empfohlen werden.

P. KRUMHOLZ.

Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der Metallgesellschaft A. G. Frankfurt a. M. Heft 6, Dezember 1931, und Heft 7, Dezember 1932.

Die beiden vorliegenden Hefte enthalten eine Reihe von Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiete der Metallgesellschaft. Heft 7 beinhaltet eine zusammenfassende Darstellung über den „Drehrohröfen als Röstöfen“; ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Revertexverarbeitung gewährt einen Einblick in die Verarbeitung von Revertex. Eine Abhandlung von Prof. Dr. G. SACHS behandelt die Fortschritte auf dem Gebiete des Silumingußes; ausführlich beschrieben wird der veredelte Siluminguß mit Kupfer und die damit erweiterte Verwendungsmöglichkeit.

Das Heft 6 ist vornehmlich Arbeiten rein technologischer Natur gewidmet; man findet darin eine Abhandlung über neuere Verfahren und Maschinen für die Zellstoffindustrie, Elektrofilter in Drehrohröfen-Betrieben und über die Entwicklung der elektrolytischen Metallgewinnungsverfahren bei der Norddeutschen Affinerie in Hamburg.

Beide Hefte bringen eine statistische Zusammenstellung über die Produktion, Ein- und Ausfuhr der wichtigsten Nichteisenmetalle, die leicht einen Überblick gewährt. Besonders hervorgehoben soll sein, daß die vorliegenden Hefte sich durch eine sehr gute Ausstattung und sehr schöne Abbildungen auszeichnen.

M. NIESSNER.

Glas- und keramische Filter im Laboratorium für Filtration, Gasverteilung, Dialyse, Extraktion. Von Paul H. PRAUSNITZ. VIII und 193 Seiten, 199 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1933. Preis brosch RM 11.—, kart. RM 11.80.

Das vorstehende Werk ist eine sehr wertvolle Monographie über die vielfache Verwendung von Glas- und keramischen Filtern im chemischen Laboratorium. In dankenswerter Weise hat der Autor die gesamte einschlägige Literatur gesammelt und in übersichtlicher Weise die Eigenschaften der mineralischen Filter, die Arbeitsmethoden der damit zu bewerkstelligenden Phasentrennungen, die Anwendung für Extraktionszwecke, für Diaphragmen, für elektrochemische Arbeiten usw. dargestellt. Zahlreiche Tabellen und 199 Abbildungen erhöhen den Wert des Buches, das auch die gesamte einschlägige Patentliteratur enthält. Obwohl Glas- und keramische Filter erst in den letzten zehn Jahren, dank der intensiven Bearbeitung durch deutsche Forscher und Firmen, die heutige Vervollkommenung erreicht haben, ist die diesbezügliche Literatur überaus groß; dies beweist der Umstand, daß das vorliegende Buch nicht weniger als 2872 Literatur- und Patenthinweise enthält. Es ist ein Verdienst von PRAUSNITZ, der sich um den Ausbau und um die Popularisierung von Glas- und keramischen Filtern bekanntlich besonders bemüht hat und unzweifelhaft der beste Kenner dieses Gebietes ist, in dem beschränkten Umfang von 193 Seiten eine erschöpfende Darstellung geboten zu haben. Es braucht wohl nicht betont zu werden, daß für die Mikrochemie die Verwendung von Glas- und keramischen Filtern von großer Bedeutung ist, weshalb das Buch zweifellos auch im Leserkreis dieser Zeitschrift weitestgehendes Interesse und beste Aufnahme finden wird.

F. FEIGL.

Zeiss-Nachrichten. Das im März erschienene 3. Heft der Zeiss-Nachrichten (Schriftleitung Prof. Dr. F. Hauser, Jena, Zeisswerk) enthält folgende Originalabhandlungen:

F. Hauser: Neue Geräte für die Beleuchtung mikroskopischer Objekte mit auffallendem Licht.

A. Köhler: Die Beleuchtung mit „parallelem“ Licht.

G. Limmer: Technische Emissionsspektralanalyse mit Hilfe des Funken-erzeugers.

Arthur König: Ein neuer Koordinaten-Meßapparat.

F. Hauser: Ein neues Projektionsmikroskop mit selbsttätigem Kondensorwechsel.

F. Löwe: Zur Erkennung der Quarzteilehen im Staub.

A. Sorgenfrei: Über den mikroskopischen Nachweis von Quarz in Staubmengen.

Berichte. — Ferner wird die Abhaltung des XII. Ferienkurses in Spektroskopie, Interferometrie, Nephelometrie und Refraktometrie vom 30. März bis 5. April 1933 angezeigt.

VARIA.

Verein Deutscher Chemiker — Hauptversammlung Würzburg 7. bis 10. Juni 1933.

Als allgemeiner Verhandlungsgegenstand der Fachgruppe für analytische Chemie ist Spurensuche in Aussicht genommen, also Ermittlung kleinster Mengen von irgendwie wichtigen Verunreinigungen in Atemluft und Industriegasen, an schädlichen oder nützlichen Bestandteilen in Metallen und Legierungen, an wirksamen Stoffen in physiologischen Medien usw. Anmeldungen einschlägiger Vorträge werden erbeten an: Prof. Dr. F. HAHN, Frankfurt am Main, Mechtildstraße 20.

Tagung der American Chemical Society. Für die 81. Tagung der American Chemical Society in Washington vom 26. bis 31. März 1933 sind unter anderem folgende Vorträge angekündigt: CHARLES F. KETTERING: „Chemie und Individuum“; HARRY L. DERBY: „Chemie und Staat“; IRVING LANGMUIR: „Oberflächenchemie“. Ferner werden Aussprachen (Symposien) über Elektrolyse, Glas, Eigenschaften von Kohlenwasserstoffgemischen, Insektenbekämpfungsmittel, Analytische Chemie, Methoden der Arzneimittelanalyse und Anämie abgehalten werden. Die Abteilung für chemische Erziehung veranstaltet, hauptsächlich für Lehrer der Chemie, Aussprachen über die neuere Entwicklung in verschiedenen chemischen Industrien und über Laboratoriumsangelegenheiten. Die Abteilung für Geschichte der Chemie bringt in Gemeinschaft mit der Kongreßbibliothek eine Ausstellung historischer Bücher und Handschriften und noch eine besondere Priestley-Gedächtnisausstellung zur Erinnerung an den 200. Jahrestag von JOSEPH PRIESTLEYS Geburt (23. März 1733). Vorgesehen ist auch der Besuch des Edgewood Arsenal, Chemical Warfare Service.

Prof. Dr. C. Weygand, Leipzig, wurde als ordentlicher Professor für Chemie und Direktor des Chemischen Instituts an die Hochschule zu Ankara (Türkei) berufen.

Monographien aus dem Gesamtgebiete
der Mikrochemie.

In Vorbereitung befinden sich:

Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse

von **Dr. Carl Urbach**, Prag;

**Mikromethoden zur p_H - und Leitfähigkeits-
messung**

von **Professor Dr. Franz Fuhrmann**, Vorstand des biochemischen
Institutes der Technischen Hochschule in Graz;

Stufenphotometrische Trübungsmessungen

von **Dr. Carl Urbach**, Prag;

Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung

von **Dr. Heinrich Schwarz**, Wien.

Emil Haim & Co.

Wien, I., Maria-Theresien-Straße 10

Die Jahrgänge I—VI (1923—1928) der Zeitschrift „Mikrochemie“ liegen vollständig vor (teilweise im Neudruck) und können zum Preise von je Rm. 21.—bezogen werden. Ausnahmsweise werden auch Einzelhefte abgegeben. Preise auf Anfrage.

SACHREGISTER:

über

MIKROCHEMIE I—VIII (1923—1930)

PREGL-FESTSCHRIFT (1929)

EMICH-FESTSCHRIFT (1930)

**Beiheft: RÖNTGENOGRAPHISCHE
UNTERSUCHUNGEN (1930)**

Preis: RM 4.—

ORIGINALABHANDLUNGEN.

ZUM NACHWEIS VON ALDEHYDEN UND KETONEN MIT HILFE DER MIKROSCHMELZPUNKTBESTIMMUNG.

Von
R. FISCHER.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 2. Februar 1933.)

Beim mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen bedient man sich häufig bestimmter Reagenzien, mit denen kristallisierte, schwer lösliche Verbindungen erhalten werden. Eine Trennung der Aldehyde und Ketone von anderen, störend wirkenden Verbindungen erlaubt die Anwendung der GRIEBEL'schen Mikrobechermethode. Nach G. GRIEBEL und F. WEISS¹ wird die zu untersuchende Flüssigkeit in einen Mikrobecher gefüllt und mit einem den Reagenstropfen tragenden Deckglas bedeckt und zur Austreibung der flüchtigen Aldehyde und Ketone leicht erwärmt. Im Probetropfen entsteht dann eine Fällung, die kristallisiert ist und aus der Verbindung zwischen Aldehyd oder Keton und dem Reagens besteht. Es gelingt mit dieser eleganten Methode, noch mit Spuren von Aldehyden oder Ketonen Kristalle zu erhalten. Bei der Identifizierung der Kristalle wird das mit mehreren Reagenzien erhaltene positive oder negative Ergebnis und die Form der Kristalle berücksichtigt.

Es wurde nun versucht, die Identifizierung der Kristalle mit Hilfe des Schmelzpunktes durchzuführen, und es wurden dabei Werte erhalten, die mit den Literaturangaben gut übereinstimmen. Die im Probetröpfchen erhaltenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann unter dem Mikroskop ihr Schmelzpunkt bestimmt. Es wird hierzu der Mikroschmelzpunktapparat von L. KOFLER und H. HILBCK² benützt. Siehe ferner L. KOFLER³. Diese Art der Identifizierung, welche ein absolut sicheres Resultat ergibt, schließt gegenüber der von G. GRIEBEL und F. WEISS¹ angewendeten wesentliche Vorteile in sich. Die beiden Autoren legen für die Unterscheidung der einzelnen Aldehyde und Ketone großen Wert auf das Aussehen der Kristalle des Reaktionsprodukts. Nun ist aber die Kristallform der hier in Be-

¹ Mikrochemie, **V**, 146 (1927).

² Mikrochemie, **IX**, 38 (1931).

³ Arch. Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **270**, 293 (1932).

tracht kommenden Verbindungen wenig charakteristisch und viel zu variabel, so daß eine Identifizierung auf Grund des Aussehens der Kristalle nur selten möglich ist. Bei der Schmelzpunktbestimmung spielt jedoch die Form der Kristalle keine Rolle. Die beiden Autoren werten dann weiter den positiven oder negativen Ausfall der Reaktion unter Verwendung von fünf Reagenzien. Es kommt jedoch zuweilen vor, daß beim Versuch das eine oder andere Reagens aus irgendeinem Grunde keine Kristalle ergibt, oder im Gegensatz dazu gerade besonders schöne, nicht erwartete Kristalle erscheinen. Bei der Nacharbeitung der Versuche von G. GRIEBEL und F. WEISS¹ gelang es mir nämlich in einigen Fällen, gut ausgebildete Kristalle und einen scharfen Schmelzpunkt zu erhalten, während die beiden Autoren ein undeutliches, bzw. negatives Ergebnis registrierten. Es spielt hierbei zweifellos das Alter der Reagenslösungen eine gewisse Rolle. Es empfiehlt sich deshalb, die Lösungen alle zwei bis drei Tage zu erneuern. Ferner können andere Aldehyde oder Ketone auftreten, die nicht in der Tabelle vorgesehen sind, und positive Reaktion, das heißt Kristalle ergeben. Sind nur Spuren vorhanden, so kann der Fall eintreten, daß nur eines von den Reagenzien die nötige Empfindlichkeit aufweist. Gerade in diesen Fällen erweist sich die Bestimmung des Schmelzpunktes zur Identifizierung als vorteilhaft, da meist der Schmelzpunkt eines Reaktionsproduktes genügt, die Anwesenheit des betreffenden Aldehyds oder Ketons sicherzustellen. Trotzdem ist es zweckmäßig, mehrere Reagenzien zu verwenden, da man nicht bei allen Aldehyden mit jedem Reagens Kristalle erhält. Es werden hierdurch eine größere Anzahl von Aldehyden erfaßt. Eine Verwechslung der Kristalle des Reaktionsproduktes mit denen des Reagens ist schon des Waschens halber nicht zu befürchten.

Die zur Bestimmung des Schmelzpunktes nötige Menge Reaktionsprodukt ist außerordentlich gering. Man findet sogar mit einem einzigen Kristall das Auslangen, der meist Bruchteile eines Gammas wiegt. Es gelten daher die von G. GRIEBEL und F. WEISS für die einzelnen Reagenzien aufgestellten Empfindlichkeitsgrenzen auch für die von mir durchgeführten Versuche. Die Menge des vorhandenen Reaktionsproduktes genügte in allen Fällen, um zwei Schmelzpunktbestimmungen durchzuführen.

Als Untersuchungsmaterial kommen in Betracht: wäßrige Flüs-

sigkeiten, Weine, Branntweine u. dgl., ferner ölige Flüssigkeiten, insbesondere ätherische Öle, ferner Drogen oder irgendwelche arzneilich verwendete Stoffe, die auf flüchtige Aldehyde und Ketone untersucht werden sollen. Schließlich solche Substanzen, die auf Zusatz bestimmter Reagenzien, Aldehyde und Ketone abgespalten. Siehe G. GRIEBEL und F. WEISS⁴.

Im folgenden sei die Methodik eingehend beschrieben. An Reagenzien finden Verwendung: Semicarbacidhydrochlorid ($F_p = 163^\circ$). Lösung 10% ig in destilliertem Wasser mit 10% Natriumacetat, oder konzentriertere Lösungen, auch mit Alkoholzusatz (20%). Ferner p-Nitrophenylhydracin ($F_p = 161^\circ$) Lösung gesättigt in 15% iger Essigsäure.

p-Nitrobenzhydracid $F_p = 210^\circ$	} Lösung gesättigt in 30% iger Essigsäure.
o-Nitrobenzhydracid $F_p = 123^\circ$	

Das Untersuchungsmaterial wird in einen passenden Mikrobecher gefüllt und derselbe dann mit einem halbierten Objektträger, Format etwa 25×40 mm, bedeckt, der an seiner Unterseite den Reagenstropfen trägt. Man läßt vorerst bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann, wenn sich noch keine Kristalle gebildet haben, gelinde auf dem Wasserbad oder auf einem elektrischen Heiztisch. Sind nun in dem Reagenstropfen makro- oder mikroskopische Kristalle sichtbar, dann wird der halbierte Objektträger abgenommen und der Reagenstropfen mit einem viereckigen Deckglas bedeckt. Durch Waschen mit destilliertem Wasser wird dann das überschüssige Reagens entfernt. Man legt hierzu einen etwa 2 cm breiten und 20 cm langen Filtrierpapierstreifen an einen Rand des Deckglases 18×18 , an den gegenüberliegenden bringt man einen Tropfen destilliertes Wasser. Man wäscht so lange, das heißt, tropft Wasser auf, bis der Filterpapierstreifen, etwa in einer Länge von 15 bis 18 cm, feucht geworden ist, dann saugt man vorsichtig die letzten Reste von Flüssigkeit unter dem Deckglas mit einem frischen Filterpapier weg und hebt dann das Deckglas ab. Die gewaschenen, noch feuchten Kristalle kleben zum Teil auf dem Objektträger, zum Teil auf dem Deckglas. Letzteres wird nun mit den Kristallen nach oben auf einen zweiten Objektträger gelegt. Beide Objektträger erwärmt man nun schwach auf einer Heizplatte oder vertreibt die Reste des destillierten Wassers durch

⁴ Zeitschr. f. Untersuchung d. Lebensmittel, 56, 158 (1928).

einen Luftstrom (Ventilator). Man überzeugt sich unter dem Mikroskop, ob keine Flüssigkeitstropfen mehr vorhanden sind. In einigen Fällen hat es sich bei der Untersuchung von ätherischen Ölen als zweckmäßig erwiesen, nun noch mit Petroläther (Merck, leichtsiedend), der wohl Reste ätherischen Öls, jedoch keine Kristalle löst, zu waschen, und zwar in analoger Weise, wie oben durch etwa $\frac{1}{2}$ Minute. Hernach trocknet man. Der ganze Arbeitsgang, das Waschen und Trocknen der Kristalle, beansprucht selten mehr als 20 Minuten. Eine Trocknung im Exsikkator oder im Vakuum, wie sie vor der üblichen Schmelzpunktbestimmung im Röhrchen nötig ist, erübrigt sich hier vollkommen.

Vor der Schmelzpunktbestimmung bedeckt man die auf dem einen Objektträger offenliegenden Kristalle mit einem Deckglas und dreht das auf dem Objektträger befindliche Deckglas um, so daß die Kristalle zwischen Objektträger und Deckglas zu liegen kommen. Man bestimmt nun im Polarisationsmikroskop die Auslöschung, dann schreitet man zur Schmelzpunktbestimmung. Da zwei Präparate mit Kristallen vorliegen, ist man in jedem Falle in der Lage, zwei Schmelzpunktbestimmungen durchzuführen. Liegt mehr Reaktionsprodukt vor, so halbiert man zweckmäßig das Deckglas und gewinnt dadurch noch ein weiteres Präparat zur Schmelzpunktbestimmung.

Zur Orientierung bestimmt man nun in einem Präparat die ungefähre Höhe des Schmelzpunktes. Im zweiten Präparat wird dann die Schmelzpunktbestimmung in der üblichen Weise durchgeführt, wobei man bis etwa 10 bis 15° unter den zu erwartenden Schmelzpunkt rasch, von da ab langsam erhitzt und auf diese Weise den endgültigen Wert des Schmelzpunktes erhält. Beide Bestimmungen lassen sich in 10 Minuten durchführen. Man benötigt also zur ganzen Identifizierung nur zirka eine halbe Stunde.

Aus der beigegebenen Tabelle (nach Seite 128) kann an der Hand der Schmelzpunkte die fragliche Substanz aufgefunden werden. Eine Anzahl der angeführten Verbindungen hat die Eigenschaft, knapp oder 15 bis 20° vor dem Schmelzpunkt vom Objektträger auf das Deckglas zu sublimieren. Es entstehen hierbei außer neuen Kristallen auch Sublimationstropfen, die nicht mit Schmelztropfen verwechselt werden dürfen. Im übrigen wurde bei der Beobachtung des Schmelzbildes die Temperatur als Schmelzpunkt angegeben,

bei welcher die isoliert liegenden und nicht die in Klumpen zusammengeballten Kristalle schmolzen; letztere sieht man zuweilen etwas früher schmelzen, vermutlich deswegen, weil die Klumpen noch Reste des Reagens einschließen. In der Tabelle sind in Klammern die in der Literatur angegebenen Werte für die Schmelzpunktbestimmung beigelegt. Man sieht, daß meine Mikroschmelzpunktwerte damit gut übereinstimmen. War in der Literatur kein Schmelzpunkt aufzufinden, so wurde darauf Wert gelegt, daß der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes auch unter verschiedenen Bedingungen (Konzentration des Reagens und des Aldehyd oder Keton) immer reproduzierbar blieb. Ferner wurden die Kristalle, falls sie sublimierbar waren, im Vakuum (12 mm Hg und 0,1 mm Hg) umsublimiert. Im Sublimat war dann keine Änderung des Schmelzpunktes zu konstatieren. Schließlich wurde dann die Richtigkeit des Schmelzpunktes dadurch erhärtet, daß ein kleines Tröpfchen des chemisch reinen Aldehyds oder Ketons auf dem Objektträger mit einem Tropfen Reagens verrieben wurde; der erhaltene Kristallbrei wurde dann gut gewaschen, getrocknet, eventuell noch mit Petroläther behandelt und dann von einzelnen Kriställchen der Schmelzpunkt bestimmt. In allen Fällen blieb der Schmelzpunkt unverändert. Zu berücksichtigen ist auch, daß bei diesen Reaktionsprodukten polymorphe Substanzen auftreten können. Man kann daher unter Umständen bei der Mikroschmelzpunktbestimmung den Schmelzpunkt einer anderen Modifikation erhalten, der meist niedriger liegt. Aus Kümmelöl, bezw. Carvon erhält man z. B. ein Semicarbazon mit $F_p = 141^\circ$ ⁵. Es stellt dies die niedrigschmelzende Form dar. Beim Makroverfahren erhält man für gewöhnlich einen $F_p = 162\text{--}163^\circ$, nämlich den der hochschmelzenden Form.

Vorliegende Tabelle läßt sich naturgemäß noch beliebig erweitern, indem man mehr Aldehyde (wie Citral, Propylaldehyd) und Ketone und noch andere Reagenzien anwendet. Von solchen Reagenzien kommen noch in Betracht o- und m-Nitrophenylhydracin und m-Nitrobenzhydracid, ferner Thiosemicarbacid und Bromphenylhydracin und Dimedon. Letzteres Reagens gibt bekanntlich mit Formaldehyd Kristalle vom $F_p = 189^\circ$.

Handelt es sich bei der Untersuchung um leichtflüchtige Sub-

⁵ BEILSTEIN's Handbuch, IV. Auflage, Bd. VII, S. 156.

stanzen, so arbeitet man bei Zimmertemperatur, indem man den Mikrobecher mit $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm beschickt. Zum Beispiel kann man bei ätherischen Ölen den Nachweis auch ausführen, ohne aus der Flasche überhaupt etwas zu entnehmen; man legt einfach das Deckglas mit Reagenstropfen über den Flaschenhals. Ist man gezwungen, bei ätherischen Ölen im Mikrobecher schwach zu erwärmen, so bemerkt man bei Betrachtung des Probetropfens unter dem Mikroskop, daß außer den eventuell entstandenen Kristallen noch Öltropfen vorhanden sind, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen der Kristalle mit Petroläther entfernt werden müssen. Bei der Untersuchung von ätherischen Ölen oder von reinen Verbindungen aus ätherischen Ölen wurden bemerkenswerte Ergebnisse erhalten: Zum Beispiel ließ sich in Pulegon und Eulimen „Schimmel“ Aceton nachweisen, und zwar durch das p-Nitrophenylhydrazon mit $F_p = 148^\circ$ und das o-Nitrobenzhydrazon $F_p = 202-3^\circ$. Ferner wurde im Anisöl „Schimmel“ Acetaldehyd (p-Nitrophenylhydrazon $F_p = 127-8^\circ$ und o-Nitrobenzhydrazon $F_p = 189^\circ$) neben Anisaldehyd (Semicarbazon $F_p = 202^\circ$) nachgewiesen.

Aus Drogenpulver erhielt ich z. B. bei Fructus Carvi mit Semicarbacidhydrochlorid Kristalle mit $F_p = 141^\circ$, es war somit Carvon nachgewiesen. Die benötigte Drogenmenge betrug etwa 10 mg.

Endlich ließ sich in 2 ccm Johannisbeerwein Acetaldehyd sowohl als p-Nitrophenylhydrazon $F_p = 127-8^\circ$ und als o-Nitrobenzhydrazon $F_p = 189^\circ$ nachweisen.

Über weitere derartige Untersuchungen, insbesondere an ätherischen Ölen und Drogen, soll in einer besonderen Abhandlung eingehend berichtet werden.

Zusammenfassung:

Zur Identifizierung der beim Nachweis in Aldehyden oder Ketonen nach dem GRIEBL'schen Mikrobecherverfahren erhaltenen kristallisierten Reaktionsprodukte wird die Mikroschmelzpunktmethode benützt. Die hierbei aus Spuren von Aldehyden oder Ketonen erhaltenen mikroskopischen Kristalle werden auf dem Objektträger gewaschen, getrocknet und für die Mikroschmelzpunktbestimmung verwertet. Benötigte Zeit zirka 30 Minuten. Die Brauchbarkeit der Methode wird an einigen Beispielen erläutert und weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt.